



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**ESCOLA DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**DE**  
**PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



**Julio Page de Castro**

**Microencapsulamento do óleo de borra de café  
(*Coffea arabica*) e análise sensorial de sua aplicação  
em sucos mistos comerciais**

**RIO DE JANEIRO, BRASIL**

**Junho, 2020**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**ESCOLA DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

**Julio Page de Castro**

**Microencapsulamento do óleo de borra de café**  
**(*Coffea arabica*) e análise sensorial de sua aplicação**  
**em sucos mistos comerciais**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (EPQB/EQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Suely Pereira Freitas

Prof Dr. Lauro Luís Martins Medeiros de

Melo

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Neusa Pereira Arruda

**RIO DE JANEIRO, BRASIL**

**Junho, 2020**

Microencapsulamento do óleo de borra de café  
(*Coffea arabica*) e análise sensorial de sua aplicação  
em sucos mistos comerciais

**Julio Page de Castro**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (EPQB/EQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em 05 de junho de 2020, por:

---

**Profª Drª Suely Pereira Freitas, orientadora**

---

**Profª Drª Eveline Lopes Almeida, membro interno**

---

**Prof Dr Paulo Sergio Marcellini, membro externo**

---

**Profª Drª Jane de Jesus da Silveira Moreira, membro externo**

---

**Prof Drª Manuela Cristina Pessanha de Araújo Santiago, membro externo**

## RESUMO

Page, Julio Castro. **Microencapsulamento do óleo de borra de café (*Coffea arabica*) torrado e análise sensorial de sua aplicação em sucos mistos comerciais**. Rio de Janeiro, 2020. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos visando ao aproveitamento de coprodutos agroindustriais que contêm substâncias de interesse do setor industrial. A borra de café possui cerca de 20 % de óleo. Sua extração por meio de solvente renovável é uma alternativa que contempla a redução progressiva do uso de derivados de petróleo com conseguinte mitigação de riscos ambientais. O óleo de borra de café é usado como fonte de aromas na formulação de alimentos e de cosméticos e seu microencapsulamento pode se tornar uma inovação tecnológica capaz de preservar a composição em voláteis do óleo bem como aumentar sua estabilidade oxidativa e tempo de prateleira. Além disso, há grande disponibilidade deste resíduo uma vez que o Brasil é o maior produtor de café do mundo, responsável por cerca de 30 % da produção mundial. O presente trabalho teve como principais objetivos i) realizar uma prospecção tecnológica sobre o microencapsulamento de óleos vegetais e sobre extração de óleo de café e as técnicas que visam sua preservação, ii) obter microcápsulas de óleo de borra de café, por *spray drying*, utilizando capsul® e goma arábica como materiais de parede e iii) avaliar a influência da adição do óleo (extraído com etanol) microencapsulado e não-microencapsulado nas propriedades sensoriais de sucos mistos comerciais com diferentes concentrações de óleo. O óleo foi extraído com solução hidroetanólica (90 °GL) na proporção 1:4 (borra / solução extratora) em agitação orbital. O óleo foi, em seguida, microencapsulado a partir de uma mistura com água e material de parede - capsul® e goma arábica (3:1). As microcápsulas foram formadas pela passagem da emulsão pelo *spray dryer* com fluxo de ar de entrada de 20 kg.h<sup>-1</sup>, fluxo de alimentação de 0,485 L h<sup>-1</sup> e temperatura de entrada do ar de 150 °C. Foi realizado um teste de aceitação (n=130) preliminar com cinco formulações de sucos cedidas pela empresa parceira do projeto. O suco mais aceito na primeira etapa de avaliação sensorial foi selecionado para avaliação pelo método descritivo *Check All That Apply (CATA)*. Neste caso, os óleos de borra microencapsulado e não microencapsulado foram adicionados em diferentes concentrações gerando seis novas amostras as quais foram submetidas ao teste CATA juntamente com um novo teste de aceitação (n=127). O microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café vem sendo avaliado pelas universidades e centros de pesquisa pelo mundo, no entanto ainda é modesto em relação à geração de propriedade intelectual. As patentes apresentaram diferentes aplicações de óleos microencapsulados destinados principalmente à alimentação (humana e animal), indústria farmacêutica, cosmética e de polímeros e também à preservação de compostos bioativos. Nas patentes depositadas na plataforma INPI, o uso de óleo de café está relacionado à produção de café solúvel com concentração de aromas, uso em composição farmacêutica para absorção de medicamentos e

como agente estabilizador de matrizes poliméricas. É necessário aprimorar a capacidade científica brasileira na disseminação de soluções tecnológicas para a destinação de resíduos agroindustriais, uma vez que esse setor tem um papel importante na economia do país. O rendimento da extração hidroetanólica foi de 28,1 % em base seca. O óleo microencapsulado foi cinco vezes mais estável que o não microencapsulado, comprovando a eficácia do microencapsulamento na proteção contra oxidação. As imagens obtidas por MEV permitiram a visualização das superfícies das microcápsulas, demonstrando a eficiência do processo de microencapsulamento. Os sucos foram descritos por 22 atributos sensoriais e, quanto menor a concentração de óleo, maiores foram as médias de aceitação. Além disso, o microencapsulamento não foi capaz de mascarar os atributos relacionados à incorporação do óleo, como aroma e sabor do café, e principalmente gosto amargo, que foram direcionadores de rejeição tanto para o universo total de consumidores quanto para os grupos segmentados.

Palavras-chave: Óleo de borra de café, microencapsulamento, *spray drying*, suco misto, análise sensorial

## ABSTRACT

Page, Julio Castro. **Microencapsulation of spent coffee (*Coffea arabica*) grounds oil and sensory analysis of its application in commercial mixed juices**. Rio de Janeiro, 2020. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Several studies have been developed aiming at the use of agro-industrial by-products due to the presence of substances of interest to the industrial sector. Spent Coffee Grounds (SCG) contain about 20 % oil. Its extraction by means of a renewable solvent is an alternative that contemplates the progressive reduction of the petroleum products use with consequent mitigation of environmental risks. SCG's oil is used as a flavor source in the formulation of food and cosmetics and its microencapsulation may become a technological innovation capable of preserving the volatile composition of the oil as well as increasing its oxidative stability and shelf life. Furthermore, there is great availability of this waste since Brazil is the largest coffee producer in the world, responsible for about 30 % of total production. The main objectives of the present work were i) to carry out technological research on the microencapsulation of vegetable oils and on the extraction of coffee oil and the techniques that aim to preserve it, ii) to obtain microcapsules of SCG's oil, by spray drying, using capsul<sup>®</sup> and Arabic gum as wall materials and iii) to evaluate the influence of microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oil (extracted using ethanol) addition on sensory properties of commercial mixed juices with different oil concentrations. The oil was extracted with hydroethanolic solution (90 °GL) in a 1:4 ratio (SCG / extracting solution) under orbital stirring. The oil was then microencapsulated from a mixture with water and wall material - capsul<sup>®</sup> and Arabic gum (3:1). The microcapsules were formed by passing the emulsion through the spray dryer with an inlet air flow of 20 kg.h<sup>-1</sup>, a feed flow of 0.485 L h<sup>-1</sup> and an inlet air temperature of 150 °C. A preliminary acceptance test (n=130) was carried out with five juice formulations provided by the project's partner company. The juice most accepted in the first stage of sensory evaluation was selected for evaluation by Check All That Apply (CATA) descriptive method. In this case, the microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oils were added in different concentrations, generating six new samples which were submitted to CATA test together with a new acceptance test (n=127). The microencapsulation of vegetable oils, in particular coffee oil, has been evaluated by universities and research centers worldwide, however it is still modest in relation to the generation of intellectual property. The patents presented different applications of microencapsulated oils intended mainly for food (human and animal), pharmaceutical, cosmetic and polymer industries and also for the preservation of bioactive compounds. In the patents filed on the INPI platform, the use of coffee oil is related to the production of soluble coffee with a concentration of aromas, use in pharmaceutical composition for the absorption of drugs and as a stabilizing agent for polymer matrices. It is necessary to improve the Brazilian scientific capacity in the dissemination of technological solutions for the disposal of agro-industrial waste, since this sector has an

important role in the country's economy. The yield of hydroethanolic extraction was 28.1 % on a dry basis. Microencapsulated SCG's oil was five times more stable than non-microencapsulated one proving the effectiveness of microencapsulation in protecting against oxidation. The SEM images allowed the visualization of the microcapsules' surfaces, demonstrating the microencapsulation efficiency. The juices were described by 22 sensory attributes and the lower the concentration of SCG's oil, the higher the acceptance means. Moreover the microencapsulation was not able to mask the attributes related to the incorporation of oil, such as coffee aroma and flavor, and mainly the bitter taste, which were drivers of disliking both for the total universe of consumers and for segmented groups.

key words: Spent coffee grounds' oil, microencapsulation, spray drying, mixed juice, sensory analysis

# RESUMÉ

Page, Julio Castro. **Microencapsulation d'huile de marc de café (*Coffea arabica*) et analyse sensorielle de son application dans les jus mélangés commerciaux.** Rio de Janeiro, 2020. Thèse (Doctorat en Ingénierie des Procédés chimiques et Biochimiques). École de Chimie, Université Fédérale de Rio de Janeiro.

Plusieurs études ont été développées visant à l'utilisation de sous-produits agro-industriels contenant des substances d'intérêt pour le secteur industriel. Le marc de café contient environ 20 % d'huile. Son extraction au moyen d'un solvant renouvelable est une alternative qui laisse envisager la réduction progressive de l'utilisation des produits pétroliers, avec pour conséquence l'atténuation des risques environnementaux. L'huile de marc de café est utilisée comme source d'arôme dans la formulation des aliments et des cosmétiques. Sa microencapsulation peut devenir une innovation technologique capable de préserver la composition volatile de l'huile et d'augmenter sa stabilité oxydative ainsi que sa durée de conservation. De plus, ce résidu est largement disponible localement car le Brésil est le plus grand producteur de café au monde, responsable d'environ 30 % de la production mondiale. Le présent travail avait pour principaux objectifs i) réaliser une prospection technologique sur la microencapsulation d'huiles végétales et sur l'extraction d'huile de café ainsi que les techniques visant à sa conservation, ii) obtenir des microcapsules d'huile de marc de café, par *spray drying*, en utilisant capsul<sup>®</sup> et gomme arabique comme matériaux de paroi et iii) évaluer l'influence de l'ajout d'huile microencapsulée et non microencapsulée (extraite à l'éthanol) sur les propriétés sensorielles des jus mélangés commerciaux avec différentes concentrations d'huile. L'huile a été extraite avec une solution hydroéthanolique (90 °GL) dans une proportion 1:4 (marc de café/solution d'extraction) sous agitation orbitale. Ensuite l'huile a été microencapsulée à partir d'un mélange avec de l'eau et de matériau de paroi - capsul<sup>®</sup> et gomme arabique (3:1). Les microcapsules ont été formées en faisant passer l'émulsion à travers le *spray drying* avec un débit d'air d'entrée de 20 kg.h<sup>-1</sup>, un débit d'alimentation de 0,485 L h<sup>-1</sup> et une température d'air d'entrée de 150 °C. Un test d'acceptation préliminaire (n=130) a été réalisé avec cinq formulations de jus fournies par l'entreprise partenaire du projet. Le jus le plus accepté dans la première étape de l'évaluation sensorielle a été sélectionné pour une évaluation par la méthode descriptive *Check All That Apply (CATA)*. Dans ce cas, des huiles de marc de café microencapsulées et non microencapsulées ont été ajoutées à différentes concentrations, générant six nouveaux échantillons qui ont été soumis au test *CATA* avec un nouveau test d'acceptation (n=127). La microencapsulation d'huiles végétales, en particulier l'huile de café, a été évaluée par les universités et les centres de recherche du monde entier, mais elle reste encore modeste par rapport à la génération de la propriété intellectuelle. Les brevets ont présenté différentes applications d'huiles microencapsulées destinées principalement aux industries alimentaires (humaine et animale), pharmaceutique, cosmétique et polymère ainsi qu'à la conservation des composés bioactifs. Dans les brevets déposés sur la plateforme INPI, l'utilisation de l'huile de café est liée à la production de café soluble, à la



concentration d'arômes, à l'utilisation en composition pharmaceutique pour l'absorption de médicaments et comme agent stabilisant des matrices polymères. Il est nécessaire d'améliorer la capacité scientifique brésilienne dans la diffusion de solutions technologiques pour l'élimination des déchets agro-industriels, car ce secteur a un rôle important dans l'économie du pays. Le rendement de l'extraction hydroéthanolique était de 28,1 % sur une base sèche. L'huile microencapsulée était cinq fois plus stable que l'huile non microencapsulée, ce qui prouve l'efficacité de la microencapsulation dans la protection contre l'oxydation. Les images de MEB ont permis de visualiser les surfaces des microcapsules, démontrant l'efficacité du processus de microencapsulation. Les jus étaient décrits par 22 attributs sensoriels et, plus la concentration d'huile était faible, plus les moyennes d'acceptation étaient élevées. De plus, la microencapsulation n'a pas pu masquer les attributs liés à l'incorporation d'huile, tels que l'arôme et la saveur du café, et en particulier le goût amer, qui ont été des moteurs de rejet à la fois pour l'univers total des consommateurs et pour les groupes ciblés.

Mots clés: Huile de marc de café, microencapsulation, *spray drying*, jus mélangé, analyse sensorielle

## FICHA CATALOGRÁFICA

### CIP - Catalogação na Publicação

PP132m Page de Castro, Julio  
Microencapsulamento do óleo de borra de café  
(Coffea arabica) e análise sensorial de sua  
aplicação em sucos mistos comerciais / Julio Page  
de Castro. -- Rio de Janeiro, 2020.  
136 f.

Orientadora: Suely Pereira Freitas.  
Coorientadora: Lauro Martins Medeiros de Melo.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2020.

1. Óleo de borra de café. 2. Microencapsulamento.  
3. Spray drying. 4. Suco misto. 5. Análise  
sensorial. I. Pereira Freitas, Suely, orient. II.  
Martins Medeiros de Melo, Lauro , coorient. III.  
Título.

*A todos os profissionais da  
educação pública do Brasil que,  
pelo somatório de seu trabalho e  
dedicação diários, permitem que  
mais jovens possam conquistar  
sua emancipação!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ramon e Ana Rosa, pelo amor, criação e pela dedicação incansável para que eu tivesse a melhor educação possível e pudesse caminhar na vida acadêmica e profissional.

Aos meus irmãos (são muitos!) José Alberto, Raquel Rayane, Juan José, Marcos Alexandre e Ramon Adolfo, pela amizade, parceria e por simplesmente serem meus irmãos.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Suely Pereira Freitas, pelos conhecimentos compartilhados, atenção e dedicação em todos os momentos desta empreitada. Conhecer você foi e continuará sendo um presente especial.

Ao meu co-orientador Professor Prof. Dr Lauro Melo por, primeiramente, ter despertado em mim o interesse pela análise sensorial em uma disciplina que fiz no mestrado e, no doutorado por toda orientação feita com muito cuidado e profissionalismo.

À minha co-orientadora e mãe científica, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neusa Pereira Arruda, por acreditar no meu potencial acadêmico, por me incentivar neste e em outros desafios e pelo companheirismo, amizade e carinho.

A todos do Laboratório de Óleos Vegetais por sempre estarem a postos não só para seus próprios projetos, mas pelo bem coletivo de todas as ações deste grupo de pesquisa.

Um agradecimento especial ao meu aluno de IC, Alexandre Delmiro, que foi meu aluno de Análise Instrumental no curso técnico em química no IFRJ e que nesta nova oportunidade no doutorado caminhou junto comigo.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, pela formação acadêmica de ensino médio, pela graduação, pelos 4 anos como profissional técnico administrativo e pela atual atuação como membro do corpo docente. Minha escola querida lhe agradeço toda formação acadêmica e cidadã.

Ao meu grande amigo, referência e incentivador Jefferson Amorim. Um pai que encontrei no curso da vida, um exemplo de gestor público, de ser humano e de lealdade.

À minha esposa, Camila Mattos, também ex-aluna da EQ/UFRJ, por ser uma incentivadora, viver os meus sonhos comigo e me inserir em seus sonhos. E por compreender minha ansiedade com os prazos deste processo de doutoramento. Amar você faz minha felicidade mais feliz!

Ao Bloco Carnavalesco Butano na Bureta e todos seus componentes, pela amizade e, sobretudo pelo prazer que me proporcionam de levar alegria às pessoas por meio de um movimento de cultura popular de rua.

À todas e todos que não foram citados, mas que me fizeram crescer e/ou direta ou indiretamente.

*“O sambista não precisa ser membro da academia  
Ao ser natural em sua poesia  
O povo lhe faz imortal”*

*Antônio Candeia Filho  
(Mestre Candeia)*

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

<b>Figura 1.</b> Consumo de café no Brasil entre os anos de 1990 e 2018. ....	31
<b>Figura 2.</b> Evolução do processo de extração de óleos comestíveis. ....	38
<b>Figura 3.</b> Estruturas químicas do ácido palmítico e do ácido linoléico. ....	39
<b>Figura 4.</b> Spray Dryer em operação. ....	42

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 1.</b> Distribuição dos códigos de CIP. ....	72
<b>Figura 2.</b> Evolução do número de patentes depositadas referentes à inovação tecnológica aplicada à preservação de óleos vegetais por meio de microencapsulamento entre 1974 e 2019. ....	73
<b>Figura 3.</b> Origem das patentes concedidas. ....	74
<b>Figura 4.</b> Distribuição de artigos científicos por continente. ....	76

### CHAPTER 3

<b>Fig. 1. Distribution of patent according to IPC codes. ....</b>	85
<b>Fig. 2. Most prominent IPC codes in the survey carried out on the Derwent base. ....</b>	86
<b>Fig. 3. Main codes of International Patent Classification with filter in A23F. ....</b>	86
<b>Fig. 4. Evolution of patent filings between 1970 and 2019 in the Derwent database. ....</b>	87
<b>Fig. 5. Number of granted patents/countries listed in the Derwent database. ....</b>	87
<b>Fig. 6. Distribution of IPCs related to obtaining coffee oil by international classification codes on the INPI database. ....</b>	89
<b>Fig. 7. Raw materials used to obtain coffee oil, according to patents identified at the INPI database. ....</b>	90
<b>Fig. 8. Coffee oil extraction methods identified at the INPI database. ...</b>	90
<b>Fig. 9. Temporary evolution of the patent application between 1992-2017 on the INPI basis. ....</b>	91
<b>Fig. 10. Numbers of patent per Countries in INPI base. ....</b>	91
<b>Fig. 11. Kind of Applicants. ....</b>	92

### CHAPTER 4

<b>Figure 1.</b> Microencapsulation of SCG's oil. ....	106
<b>Figure 2.</b> 500x magnification image of microencapsulated SCG's oil with capsul® (left) and capsul® + Arabic gum (right). ....	107
<b>Figure 3.</b> Cavities and particle sizes observed in a 3000x magnification image of SCG's microencapsulated oil with capsul® (left) and with capsul® + Arabic gum (right). ....	108
<b>Figure 4.</b> Imperfections on the surface of microcapsules formed with capsul® observed in an image with 5000x magnification. ....	108

<b>Figure 5.</b> Surface of microcapsules formed with capsul® and Arabic gum with 7000x magnification.....	109
<b>Figure 6.</b> Internal preference mapping (n = 125) of OAL for the five juices....	112
<b>Figure 7.</b> Correspondence Analysis (CA) for the total group (n=125) of CATA's data* .....	120
<b>Figure 8.</b> Correspondence Analysis (CA) for the group 1 (n=85) of CATA's data. ....	123
<b>Figure 9.</b> Correspondence Analysis (CA) for the group 2 (n=40) of CATA's data* .....	123
<b>Figure 10.</b> Influence (p <0.05) of attributes* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for the whole group (n = 125). ....	124
<b>Figure 11.</b> Influence (p <0.05) of attributes* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for group 1 (n = 85). ....	125
<b>Figure 12.</b> Influence (p <0.05) of attributes* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for group 2 (n = 40). ....	125



## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

<b>Tabela 1.</b> Composição química dos grãos crus de cafés arábica e robusta (% em base seca).....	31
<b>Tabela 2.</b> Composição da borra de café. ....	33

### CHAPTER 3

<b>Table 1. Main Applicants*</b> .....	88
--	----

### CHAPTER 4

<b>Table 1.</b> Composition of the juices evaluated in the acceptance test – stage 1. ....	102
<b>Table 2.</b> Complete factorial design with two factors, their levels and the combinations used.....	104
<b>Table 3.</b> Acceptance means* (n = 125). ANOVA with two sources of variation (sample, fixed factor and consumer, random factor).....	110
<b>Table 4.</b> Acceptance means* (n = 125) for combinations of factor levels (segmented group and juice). ....	111
<b>Table 5.</b> Acceptance means* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - OAL. ....	112
<b>Table 6.</b> Acceptance means* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - OAL.....	112
<b>Table 7.</b> Acceptance means* (n = 125) for interaction between oil concentration*microcapsules - Appearance. ....	113
<b>Table 8.</b> Acceptance means* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Aroma.....	114
<b>Table 9.</b> Acceptance means* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - Aroma. ....	114
<b>Table 10.</b> Acceptance means* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Texture. ....	114
<b>Table 11.</b> Acceptance means* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - Texture.....	114
<b>Table 12.</b> Acceptance means* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Flavor. ....	114
<b>Table 13.</b> Acceptance means* (n = 85) for SCG's oil concentration in group 1 - OAL. ....	115
<b>Table 14.</b> Acceptance means* (n = 85) for presence/absence of microcapsules in group 1 - OAL. ....	115
<b>Table 15.</b> Acceptance means* (n = 85) for interaction between oil concentration*microcapsules – Appearance – Group 1.....	116
<b>Table 16.</b> Acceptance means* (n = 40) for interaction between oil concentration*microcapsules – Appearance – Group 2.....	116
<b>Table 17.</b> Acceptance means* (n = 85) for SCG's oil concentration in group 1 - Aroma.....	116

<b>Table 18.</b> Acceptance means* (n = 85) for presence/absence of microcapsules in group 1 - Aroma.....	117
<b>Table 19.</b> Acceptance means* (n = 40) for SCG's oil concentration in group 2 - Aroma.....	117
<b>Table 20.</b> Acceptance means* (n = 85) for SCG's oil concentration – Group 1 - Flavor.....	117
<b>Table 21.</b> Acceptance means* (n = 40) for SCG's oil concentration – Group 2 - Flavor.....	118
<b>Table 22.</b> Absolute frequencies* of attributes in the samples** – CATA (n=125). .....	119
<b>Table 23.</b> Absolute frequencies* of attributes in the samples** for group 1 – CATA (n=85).....	121
<b>Table 24.</b> Absolute frequencies* of attributes in the samples** for group 2 – CATA (n=40).....	122

# SUMÁRIO

## **CAPÍTULO 1**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
2.1	Objetivo Geral .....	24
2.2	Objetivos específicos .....	24
<b>3</b>	<b>ESTRUTURA DA TESE</b> .....	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>27</b>
4.1	Contextualização histórica e a importância do café para a economia brasileira .....	27
4.2	Cenário atual .....	29
4.3	Características gerais do fruto do café e consumo no Brasil .....	30
4.4	Caracterização e aplicações da borra .....	32
4.5	Métodos de extração.....	35
4.6	Evolução do processo de extração de óleos vegetais.....	35
4.6.1	Extração por aquecimento .....	36
4.6.2	Extração por prensagem .....	36
4.6.3	Extração por solventes.....	37
4.6.4	Extração com aquecimento brando e centrifugação .....	37
4.7	O óleo de café/óleo da borra .....	38
4.8	Microencapsulamento do óleo e avaliação das características físicas e físico-químicas das microcápsulas .....	41
4.8.1	Microencapsulamento – <i>Spray Drying</i> .....	41
4.8.2	Microencapsulamento de lipídeos .....	44
4.8.3	Microencapsulamento do óleo de café .....	46
4.8.4	Seleção de materiais de parede.....	47
4.9	Análise Sensorial .....	50
4.9.1	Testes afetivos .....	51
4.9.2	Testes discriminativos .....	51
4.9.3	Testes Descritivos .....	51
4.9.4	Análise Sensorial de produtos com adição de óleo microencapsulado....	53
4.10	Ingredientes utilizados na formulação dos sucos mistos.....	54
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>57</b>

## **CAPÍTULO 2**

<b>RESUMO</b> .....	<b>69</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>69</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>71</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>72</b>
Propriedade Intelectual.....	72
Produção Científica .....	76
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>79</b>

## **CHAPTER 3**

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>83</b>
<b>1 BACKGROUND</b> .....	<b>84</b>
<b>2 MATERIAL AND METHODS</b> .....	<b>84</b>
<b>3 RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	<b>85</b>
<b>4 CONCLUSIONS</b> .....	<b>92</b>
<b>5 Acknowledgment</b> .....	<b>93</b>
<b>6 REFERENCES</b> .....	<b>93</b>

## **CHAPTER 4**

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>98</b>
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>99</b>
<b>2 MATERIAL AND METHODS</b> .....	<b>100</b>
2.1 Spent Coffee Grounds Drying .....	100
2.2 SCG's characterization in terms of lipid content.....	100
2.3 SCG processing to obtain the oil by hydroethanolic extraction .....	100
2.4 Extract's Characterization .....	101
2.4.1 Oxidative Stability.....	101
2.4.2 Quantification of the polar and nonpolar fraction in the extract .....	101
2.5 Wall material selection .....	101
2.6 Microencapsulation of SCG's ethanolic extract .....	101
2.7 Microcapsules' Characterization.....	102
2.7.1 Oxidative stability of microencapsulated oil.....	102
2.7.2 Microstructural analysis in Scanning Electron Microscope (SEM).....	102
2.8 Sensory Evaluation .....	102
2.8.1 Acceptance test - Sensory stage 1 .....	102

2.8.2 Check-All-That-Apply (CATA) and acceptance tests - Sensory stage 2.	103
<b>3 RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>105</b>
3.1 SCG's characterization in terms of lipid content	105
3.2 SCG processing to obtain the oil by hydroethanolic extraction	105
3.2.1 Hydroethanolic Extract's Characterization	105
3.3 Microencapsulation of SCG's ethanolic extract	106
3.3.1 Oxidative stability of microencapsulated oil	106
3.3.2 Microstructural analysis in Scanning Electron Microscope (SEM)	107
3.4 Sensory Evaluation	109
3.4.1 Acceptance Tests – Sensory Stage 1	109
3.4.2 Check-All-That-Apply (CATA) and Acceptance Tests - Sensory stage 2	112
<b>4 CONCLUSIONS</b>	<b>126</b>
<b>ACKNOWLEDGMENTS</b>	<b>127</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>128</b>

## **CAPÍTULO 5**

<b>1 CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>133</b>
<b>2 PERSPECTIVAS PARA ESTUDOS FUTUROS</b>	<b>136</b>

## **CAPÍTULO 1**

***INTRODUÇÃO, OBJETIVOS, ESTRUTURA DA TESE E REVISÃO  
DE LITERATURA***

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a *International Coffee Organization* (ICO), o Brasil produziu quase sessenta e três milhões de sacas de café entre abril de 2018 e abril de 2019. Em 2019, o país exportou cerca de trinta e cinco milhões de sacas, configurando-se como o maior produtor e exportador de café do mundo. Além disso, o Brasil é o segundo maior consumidor de café do planeta, sendo superado apenas pelos Estados Unidos (ICO, 2019). O consumo de café gera como resíduo a borra de café, um importante co-produto da agroindústria.

Bilhões de toneladas de resíduos são descartadas anualmente, geradas na produção de bens de consumo, em especial de produtos agroindustriais, pressionando toda a sociedade na adoção de medidas para redução do desperdício e de ações político-científico-tecnológicas para exploração do potencial destes resíduos como matérias-primas para, além do uso convencional na geração de energia, aplicação em outros setores, em particular, para as indústrias de biotecnologia, alimentos e cosméticos. Neste contexto, além de fornecer nutrientes e substâncias bioativas que podem auxiliar na prevenção de alguns tipos de doenças, o aproveitamento dos resíduos agroindustriais pode se tornar, também, um elemento catalisador para novas oportunidades de emprego e geração de renda no campo e em zonas urbanas (LAI et al., 2017).

A utilização de resíduos agroindustriais tem sido adotada também como alternativa para reduzir impactos ao meio ambiente e à saúde ocupacional, para aperfeiçoar tecnologias emergentes e sustentáveis (JONES & JEW, 2007; ORIOLI et al., 2016) e para aumentar a oferta de produtos naturais e escassos que podem ser aplicados em diferentes setores das indústrias de transformação. Uma vez que as novas regras ambientais se tornaram mais rígidas, o uso de resíduos pode se revelar economicamente viável nos setores do agronegócio (FERRARI et al., 2004; PAULA et al., 2015; BERES et al. 2017). Neste contexto, diversos grupos de pesquisa no mundo estão dedicados a gerar conhecimento e tecnologia para aproveitamento de resíduos da agroindústria.

No Brasil poucas iniciativas têm sido adotadas para a valoração da maior parte dos resíduos agroindustriais (GURAK et al., 2012; PAULA et al., 2015; PAGE et al., 2017; LAI et al., 2017). Considerando os impactos ao meio

ambiente, que afetam negativamente a saúde e o bem estar, pois contribuem de forma substancial para a degradação do ar, água e vegetação, é imperativo que se concentrem esforços para a adoção de soluções concretas e sustentáveis para o uso de resíduos com fonte potencial na oferta de novos produtos.

A fração lipídica da borra do café apresenta propriedades de interesse para as indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. O óleo de café apresenta um perfil de voláteis representativo do sabor do grão com propriedades benéficas geralmente associadas ao seu potencial antioxidante (ARRUDA et al., 2012; PAGE et al., 2017). O óleo de café é empregado, na indústria de cosméticos, em formulação de produtos com o objetivo de (i) bloquear as radiações UV nocivas à pele, (ii) hidratar, lubrificar e melhorar a textura da pele, além de promover a regeneração da camada hidrolipídica da mesma (GROLIER & PLESSIS, 1988; WAGEMAKER et al., 2011, WAGEMAKER et al., 2018).

O óleo de café torrado é um produto tradicionalmente utilizado como aromatizante natural, para as indústrias de doces, biscoitos, bombons, café instantâneo, café gelado, sorvetes, sobremesas, cappuccino, pudins, e produtos à base de leite, dado o seu aroma pronunciado e agradável. Na indústria de café solúvel, o óleo de café torrado é incorporado como realçador de sabor (ADAMS & DOUGAN, 1985). Por conter, em geral, mais de 20 % de óleo, a borra de café pode ser utilizada como fonte desse produto natural que apresenta em sua fração volátil diversas classes de compostos de interesse sensorial (PAGE et al., 2017). A aplicação do óleo da borra de café pode se tornar atraente para a indústria de café nacional uma vez que o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo (ICO, 2019).

Com base no uso já consolidado do óleo de café torrado como fonte de aromas na formulação de alimentos e de cosméticos, a extração e o microencapsulamento do óleo da borra pode se tornar uma inovação tecnológica competitiva para preservar a composição em voláteis do óleo bem como aumentar sua estabilidade à oxidação.

O microencapsulamento é um processo de empacotamento de materiais sólidos, líquidos ou gasosos em pequenas cápsulas, as quais podem liberar o conteúdo de forma controlada e sob condições específicas. Trata-se de uma



tecnologia que vem sendo adotada nas indústrias de cosméticos, farmacêutica e alimentícia para obtenção de produtos mais seguros. No caso do setor alimentício, o microencapsulamento vem sendo empregado para estabilização de óleos vegetais poli-insaturados ( $\omega$ -3 e  $\omega$ -6) e tem solucionado limitações no emprego de ingredientes bioativos, visto que pode suprimir ou atenuar compostos voláteis indesejáveis, reduzir a reatividade e aumentar a estabilidade destes em condições ambientais adversas: presença de luz, oxigênio, umidade e pH extremos (GOUIN, 2004; GHARSALLAOUI et al., 2007; JYOTHI et al., 2012; KAUSHIK et al., 2015; SILVA-JAMES et al. 2018).

O processamento da borra de café é de interesse industrial, social e ambiental devido suas propriedades bioativas e funcionais e considerando um cenário global de aumento do consumo de café nos anos vindouros. A combinação do perfil de voláteis, atividade antioxidante e fator de proteção solar confere ao óleo da borra propriedades desejáveis para as indústrias de alimentos e de cosméticos (PAGE et. al., 2017).

Com base no cenário apresentado, pretendeu-se, nesta tese, desenvolver um método de aplicação na indústria de alimentos do óleo de borra de café espresso microencapsulado para formulação de sucos a partir do óleo extraído sem aplicação de solventes de origem fóssil. A formulação deste novo produto a partir deste resíduo gerado em grande escala visa prolongar as características de interesse que o óleo da borra apresenta. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos sensoriais da adição de óleo de borra de café microencapsulado e não microencapsulado em formulações de sucos mistos naturais comercializados por uma empresa na cidade do Rio de Janeiro.

Os possíveis benefícios nesse processo são a mitigação de descarte de um resíduo agroindustrial de alta geração, a transformação do resíduo, usando tecnologia limpa, em um produto natural fonte de substâncias com propriedades funcionais e sensoriais de interesse e a inserção tecnológica do programa de pós-graduação em engenharia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da UFRJ articulado com a cadeia produtiva representada pela empresa parceira do projeto.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Extrair e microencapsular, por *spray drying*, o óleo da borra de café espresso para uso em formulações de sucos mistos da indústria de alimentos e avaliar os impactos sensoriais da adição do óleo microencapsulado e não microencapsulado na aceitação e nos atributos que descrevem os sucos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Identificar as principais tendências internacionais no microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café por meio de patentes depositadas e artigos científicos publicados;
- Realizar uma prospecção tecnológica sobre processo de extração e uso de óleo de café na indústria alimentícia e farmacêutica, por meio da análise de patentes depositadas;
- Caracterizar o óleo da borra de café quanto a sua fração polar e estabilidade oxidativa;
- Microencapsular o óleo de borra de café espresso a partir de uma emulsão estável com diferentes materiais de parede;
- Avaliar o efeito do microencapsulamento na estabilidade oxidativa do óleo e analisar as propriedades estruturais das microcápsulas;
- Determinar o perfil descritivo de uma mesma formulação-base de suco misto após adição do óleo microencapsulado e não microencapsulado;
- Avaliar os efeitos individuais e de interação da concentração do óleo e da utilização da microcápsula sobre a aceitação sensorial do suco misto, tanto para o total de consumidores participantes, quanto para grupos definidos por análise de segmentação;
- Avaliar os efeitos dos atributos sensoriais sobre a aceitação dos sucos.

### 3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em 5 capítulos, conforme descrito abaixo:

O presente capítulo (**Capítulo 1**) é dedicado à introdução, objetivos, estrutura da tese e revisão de literatura.

O **Capítulo 2** foi estruturado de acordo com as orientações do periódico “Cadernos de Prospecção” (Page, J.C. et al. 2020), com título “Tendências mundiais de geração de conhecimento e propriedade intelectual sobre o microencapsulamento de óleos vegetais com destaque para o óleo de café”, e teve como foco um estudo prospectivo visando identificar as principais tendências internacionais no microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café por meio de uma análise de patentes depositadas em escritórios nacionais e internacionais e artigos científicos publicados. O artigo foi aceito para publicação em março de 2020.

O **Capítulo 3** corresponde ao trabalho submetido ao IJIAS - *International Journal of Innovation and Applied Studies* intitulado “International Trends in Intellectual Property on Extraction Methods and Technological Applications of Coffee Oil” e teve como objetivo identificar as principais tendências internacionais no processo de extração e utilização do óleo de café visando seu aproveitamento na indústria de alimentos e farmacêutica por meio de uma análise de patentes depositadas.

O **Capítulo 4** trata de um artigo estruturado de acordo com o formato do *Journal Waste Management* com título “*The Influence of Microencapsulated Roasted Spent Coffee Grounds’ Oil Addition on Sensory Properties of Commercial Mixed Juices*”. Este capítulo foi submetido em abril de 2020 e traz os principais resultados das aplicações a que se propõe esta tese.

O **Capítulo 5** apresenta as principais conclusões e sugestões para estudos vindouros.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 Contextualização histórica e a importância do café para a economia brasileira

Historicamente o café é um produto tropical cultivado em países emergentes, entretanto é consumido em todo o mundo, principalmente nos países desenvolvidos. O café verde pode ser estocado por longos períodos, no entanto, após torrado ele rapidamente se oxida, dando origem a compostos de degradação comprometendo sua qualidade sensorial. Sendo assim, os países produtores exportam o café ainda verde e a torra ocorre no país onde será comercializado ao consumidor final. Uma medida frequentemente adotada pelos países produtores era o controle da disponibilidade do café verde no mercado para garantir preços mais elevados para este produto, considerado uma *commodity* (TALBOT, 1997).

O café solúvel, por sua vez, foi associado à guerra, quando consumido como fonte de cafeína, usada como estimulante para as tropas. Os primeiros testes e patentes para café instantâneo são datados da guerra civil americana e posteriormente experimentos foram conduzidos durante a guerra hispano-americana. A produção comercial do café instantâneo iniciou-se nos Estados Unidos em 1906 por *The G. Washington Coffe Company* que o produziu até os anos 1940, sendo impulsionado pela Primeira Guerra Mundial quando as forças armadas americanas adquiriam o café para suas tropas localizadas na Europa. Entretanto esse café instantâneo era de baixa qualidade e pobre em sabor (TALBOT, 1997).

Na década de 20, o cenário no Brasil, maior produtor do grão desde esta época, era de excesso de produção e queda no preço do café no mercado internacional ocasionando grande impacto em sua economia. Pelas razões expostas, os grandes produtores de café investiram em alternativas que promovessem uma conservação mais duradoura dos produtos derivados e que contribuíssem para reduzir os riscos para este setor. Neste período, devido ao grande estoque no mercado nacional, o café foi utilizado como combustível, reduzindo assim os lucros dos produtores na comercialização do café verde no mercado o internacional. Nesta conjuntura, surgiu a ideia de fabricar cubos de

café a partir do grão torrado (ABICS, 2018a).

O marco no avanço da tecnologia da produção do café solúvel ocorreu na década de 1930, sendo promovida pelo contato de oficiais brasileiros com uma famosa marca na Suíça que já utilizava da técnica de *spray drying* para a produção de leite em pó. Este procedimento foi adaptado para a produção de café solúvel. As primeiras versões do café solúvel continham café com leite e açúcar que preservavam as propriedades do café por longo tempo, entretanto esse produto não era de fácil dissolução em meio aquoso. Anos mais tarde, em abril de 1938 teve início a produção do café solúvel em larga escala por extração aquosa dos sólidos solúveis, evaporação parcial da água e secagem por *spray drying*. Dois meses depois o lançamento se propagou no Reino Unido e em 1939 nos Estados Unidos. Em 1940 o café solúvel já era comercializado em 40 países, com uma vida de prateleira muito maior do que o café fresco, elevando a popularidade do café solúvel e, conseqüentemente, suas vendas (NESTLÉ, 2018).

Com o desenvolvimento do mercado do café solúvel, surgiu uma nova cadeia de *commodity*, na qual não era mais necessário instalar a fábrica para a obtenção do produto final próxima ao local de consumo. Devido à sua longa vida de prateleira, a instalação da fábrica de café solúvel próxima à produção da matéria prima se tornou possível, diferentemente do que ocorria com as fábricas de café torrado. Em 1952 construiu-se no Brasil uma das primeiras subsidiárias estrangeiras para a produção de café solúvel (NESTLÉ, 2018).

No início da década de 1960, a tecnologia de café solúvel já estava madura sem grandes avanços tecnológicos que exigissem significantes esforços de pesquisa e desenvolvimento, tornando-se assim a tecnologia acessível a investidores que possuísem capital disponível para implementação da indústria no país. Nessa mesma época o Instituto Brasileiro do Café anunciou diversas medidas para incentivar a instalação de novas fábricas. Os primeiros produtores brasileiros foram *Dominium* e *Cacique* que iniciaram sua produção em 1965, seguidos por *Vigor* e *Frusol* em 1966 e outras cinco plantas em 1969 quando as empresas brasileiras dominavam 14 % do mercado americano de café solúvel, tornando o Brasil líder na exportação de café instantâneo (TALBOT, 1997). Essa mudança na produção do café

beneficiou o país de diferentes formas: diversificando a gama de exportação, desenvolvendo a indústria local, atraindo investimentos e gerando empregos diretos e indiretos, além de permitir a exportação de um produto industrializado com maior valor agregado se comparado ao café verde. Este, por se tratar de uma *commodity*, tem seu preço controlado pelo mercado internacional.

#### 4.2 Cenário atual

O café solúvel representa, atualmente, um pouco mais de 10 % das exportações brasileiras de café. No ano de 2019 as exportações brasileiras de café solúvel totalizaram cerca de 90 mil toneladas (4 milhões de sacas) (ABICS, 2020).

Em 2018, a indústria de café solúvel adotou políticas estratégicas para recuperação de suas exportações, promovendo o fortalecimento da marca institucional do café solúvel brasileiro. Em março 2018, a Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (ABICS) e a Agência Brasileira de Promoção de Exportação e Investimentos (Apex-Brasil) firmaram o projeto "*Brazilian Instant Coffee*". Esse projeto visa o fortalecimento do café solúvel brasileiro no mercado internacional sob a égide a "Nação do café" também é a "Nação do café solúvel", intensificando sua visibilidade no mercado e buscando novas oportunidades como, por exemplo, redução de barreiras tarifárias impostas por outros países com o auxílio do governo federal brasileiro (ABICS, 2018b).

De acordo com o relatório sobre o mercado de café solúvel mundial divulgado pela *Technavio*, no período de 2018 a 2022 é previsto o crescimento do mercado de café solúvel em 5 % CAGR (*Compound Annual Growth Rate*). Esse aumento de consumo é decorrente do crescimento da população milenial que tem maior interesse em novas variantes e sabores comparados ao perfil de consumidores mais tradicionais. A CAGR, que em português significa taxa composta de crescimento anual, indica a taxa de rentabilidade interna. Além disso, há o aumento de renda em países emergentes, como a Índia, em que a geração milenial representa 29 % da população. A China, que é o país com a segunda maior população milenial, passa pela revolução do café solúvel há cinco anos. No país, o mercado prevê o maior crescimento de produtos com base em café solúvel no período estudado (INTERNATIONAL COMUNICAFTE, 2018).

Outro fenômeno observado é a adoção do uso do café solúvel por consumidores em mercados onde a cultura do consumo do chá é predominante. Isso ocorre devido à maior aproximação pelo café solúvel por parte do consumidor, visto sua fácil e rápida forma de preparo (IMARC GROUP, 2018).

Na indústria de café solúvel, para cada tonelada de café verde processada, são gerados 650 Kg de borra; para cada Kg de café solúvel produzido, são gerados 2 Kg de borra, com valores entre 60 e 70 % de umidade. É importante salientar que os resíduos produzidos em escalas menores, em residências, bares, restaurantes ou cafeterias, não têm sido contabilizados (VEGRO & CARVALHO, 2006). Uma grande quantidade de resíduos é gerada anualmente na produção de café em geral, exigindo das indústrias o desenvolvimento de um plano de gestão de resíduos de acordo com a legislação vigente (PUJOL et al., 2013).

#### 4.3 Características gerais do fruto do café e consumo no Brasil

O café é uma das bebidas mais populares e consumidas em todo o mundo. Na natureza, existem algumas espécies do gênero *Coffea*, dentre elas, *Coffea canephora* ou “Café Robusta” e *Coffea arabica* ou “Café Arábica” são as espécies de maior valor comercial, chegando a 62 % da produção total (EMBRAPA, 2020). O café arábica é considerado de melhor qualidade devido à presença de substâncias características do sabor que são produzidas durante a torra do grão a partir, principalmente, de açúcares e proteínas, que conferem propriedades sensoriais agradáveis à bebida (BERTRAND et al., 2003). Já a variedade robusta possui um valor comercial menor e é muito utilizada na indústria para a produção de café solúvel, por possuir maior teor de sólidos solúveis (CLARKE & VITZHUM, 2001).

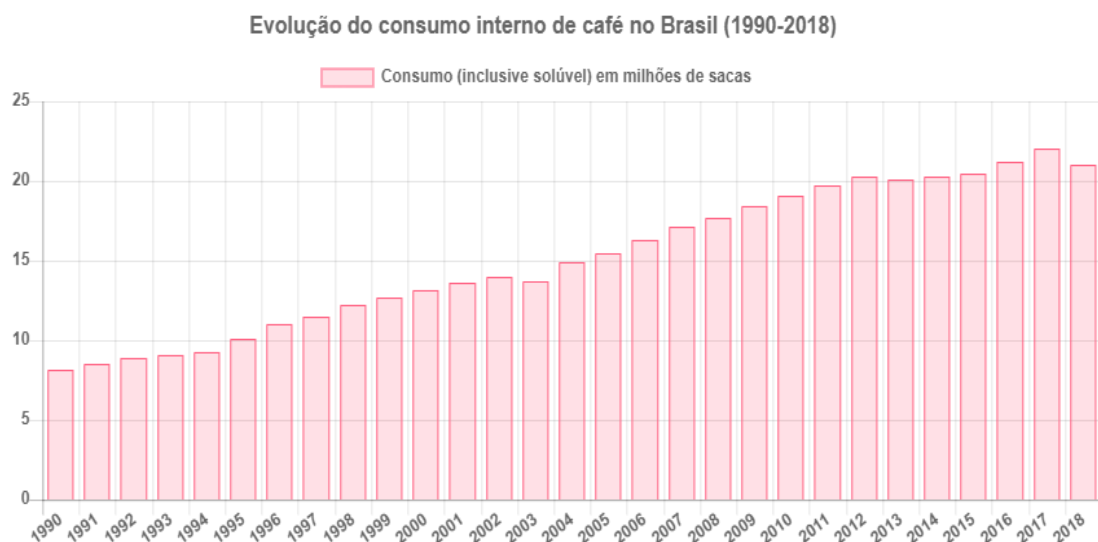
O grão de café cru é composto por mais de duas mil substâncias divididas em diferentes classes. Boa parte das substâncias características do aroma da bebida do café é formada durante o processo de torra do grão pelas “Reações de Maillard” e Degradação de Strecker (ALVES et al., 2009; HEČIMOVIĆ et al., 2011). Na Tabela 1 compara-se a composição química percentual dos cafés robusta e arábica.

**Tabela 1.** Composição química dos grãos crus de cafés arábica e robusta (% em base seca).

Composição	Robusta	Arábica
Cafeína	1,6 - 2,4	0,90 - 1,2
Lipídios	9,0 - 13	12 - 18
Ácidos clorogênicos	7,0 - 10	5,5 - 8,0
Oligossacarídeos	5,0 - 7,0	6,0 - 8,0
Polissacarídeos	37 - 57	50 - 55
Aminoácidos	2,0	2,0
Proteínas	11 - 13	11 - 13
Minerais	4,0 - 4,5	3,0 - 4,2

Fonte: Adaptado de Cortez (2001)

O Brasil é o maior produtor de café, sendo responsável por cerca de 30 % da produção mundial. Além de maior produtor, o país é o segundo maior consumidor, sendo superado apenas pelos Estados Unidos. Entretanto, a taxa de crescimento do consumo do café no Brasil aumentou a partir do ano 2000, como mostra a série histórica ilustrada na Figura 1 (ABIC, 2019).

**Figura 1.** Consumo de café no Brasil entre os anos de 1990 e 2018.

Fonte: ABIC (2020)

No período entre 2000 e 2015, o aumento do consumo interno foi de cerca de 55 %, passando de 13,2 para 20,5 milhões de sacas. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), o aumento no consumo



observado nos últimos anos deve-se, principalmente ao crescimento do consumo fora do lar, à entrada no mercado de novos produtos inovadores e à melhoria da qualidade, com a ampliação da oferta de produtos diferenciados (ABIC, 2019). Entre 2010 e 2015, o consumo foi de cerca de 19 milhões de sacas de café torrado e moído por ano no mercado brasileiro. Quando o café solúvel é também considerado, há um aumento de cerca de 5 % no consumo total em milhões de sacas. Por fim, o consumo *per capita* de café no Brasil em 2015 foi de 4,90 kg/ano. Este consumo interno de café no Brasil continua crescendo e chegou a 21 milhões de sacas, no período de novembro de 2018 a outubro de 2019, representando um crescimento de 4,80 %, com relação ao período anterior, de novembro de 2017 a outubro de 2018. Esses números elevam o consumo *per capita* para 6,02 kg/ano, mantendo o Brasil como o segundo maior consumidor de café do mundo (ABIC, 2019).

#### 4.4 Caracterização e aplicações da borra

A borra de café é composta por proteínas, carboidratos, cinzas, fibras e lipídeos (óleo), além da matéria insaponificável que é a porção que concentra os compostos bioativos com capacidade antioxidante, antimicrobiana, antialérgica, antiaterogênica, anti-inflamatória, antitrombótica, efeitos cardioprotetores e vasodilatadores (LAI et al., 2017; PAGE et al., 2017).

Na Tabela 2 estão ilustradas as faixas de composição centesimal da borra de café. É possível observar que o teor de óleo, em base seca, chega próximo aos 30 % em média. Os teores mais elevados de rendimento de extração do óleo são alcançados nos tipos de extração convencionais que aplicam hexano em contracorrente. Freitas e Lago (2007) reportaram um rendimento de aproximadamente 17 % na extração do óleo de borra com etanol sob agitação orbital a 60 °C. Neste caso, a capacidade de extração de lipídeos foi menor se comparado ao extrato hexânico, uma vez que este é um solvente mais apolar solubilizando os triglicerídeos neutros de forma mais satisfatória. Adicionalmente, o método de extração por *Soxhlet* permite um maior esgotamento de soluto por ser conduzido sob refluxo do solvente (evaporação e condensação).

**Tabela 2.** Composição da borra de café.

<b>Substância</b>	<b>% em base seca</b>
Proteína	10,7 - 19,9
Lipídeos	7,90 - 27,0
Carboidrato	5,70
Cinzas	0,490
Fibra	14,0 - 44,0

**Fontes:** Adaptado de Ravindranath et al. (1972), Adams & Dougan (1985), Lago (2001) e Azevedo (2007).

Em um estudo com borra de café espresso em cápsulas, Page et al. (2017) reportou rendimentos de 17,6 e 20,8 % de óleo extraídos em 6h de refluxo (Sohxlet) com éter de petróleo e etanol, respectivamente. Neste caso, o rendimento foi maior quando se usou o solvente mais polar (etanol), pois além de extrair lipídeos, como os triglicerídeos neutros, o etanol remove substâncias mais polares como, por exemplo, os compostos fenólicos precursores dos compostos voláteis característicos do aroma do café. No mesmo estudo, o rendimento em óleo (base seca) variou de 15,1 a 17,4 % em seis diferentes amostras de borra extraídas com etanol sob agitação orbital.

O uso da borra como fonte de novos compostos de interesse industrial abrange diversos setores da indústria de transformação (ZUORRO & LAVECCHIA, 2012; PAGE et al., 2017). Em uma pesquisa que avaliou a aplicação da borra de café como combustível para caldeiras na indústria de café solúvel no Brasil, Silva et al. (1998) concluíram que este resíduo é um excelente combustível, pois possui um calor de combustão maior que outros tipos de biomassa utilizados para a mesma finalidade.

Laranja (2001) sugeriu a utilização da borra de café como alternativa aos inseticidas tradicionais, pois altas concentrações de cafeína prejudicam o desenvolvimento, aumentam a taxa de mortalidade e diminui a longevidade do mosquito *Aedes aegypti*, transmissor de doenças como a dengue, a febre amarela, a zika e a chikungunya. Utomo e Hunter (2006) aplicaram a borra de café na remoção de íons metálicos como  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em amostras de águas contaminadas. Já Leite et al. (2011) verificaram que o produto final da

compostagem da borra de café fornece ao solo uma variedade nutricional que pode ser útil na agricultura.

Aplicações mais recentes para estruturação de novos materiais como geopolímeros à base de borra de café associada com cinza de bagaço de cana de açúcar oriundo de queima para geração de eletricidade (ARULRAJAH et al., 2017) e a fabricação de tecido de lã tingido com extrato metanólico de borra de café (KOH & HONG, 2017) também têm sido alvo de novos estudos. Neste último trabalho, o extrato de borra de café mostrou-se promissor no tingimento de tecidos de lã. Os pesquisadores caracterizaram o extrato quanto à presença de taninos, compostos fenólicos, atividade antioxidante e capacidade de bloqueio aos raios UV. Uma das principais conclusões do trabalho foi que o tecido de lã tingido com extrato de borra de café apresenta um excelente potencial antioxidante.

Sob o contexto de biorefinarias, Silva (2014) estudou a produção de fibra de carbono a partir de lignina, subproduto da produção de etanol de segunda geração e obteve fibras com propriedades promissoras, sugerindo a busca por lignina de diferentes fontes de materiais lignocelulósicos. Sendo assim, nesse mesmo contexto de biorefinarias do futuro, após a extração do óleo, a borra de café pode servir como fonte de lignina para produção de fibra de carbono, sendo mais uma oportunidade de valorização desse resíduo agroindustrial, uma vez que a borra de café é rica em lignina, cerca de 70 % (SILVA, 2014).

Além das formas de reuso da borra de café já descritas neste capítulo, uma vertente crescente são os tipos de reaproveitamento onde o resíduo é tratado ainda como um produto natural capaz de fornecer substâncias de interesses diversos. Considerando que a borra de café contém substâncias funcionais, tanto do ponto de vista bioativo quanto do ponto de vista sensorial, a iniciativa de estudos mais específicos que confirmem e quantifiquem a presença desses compostos podem agregar valor a este resíduo, justificando aplicações mais nobres na formulação de alimentos, cosméticos e fármacos (KOH & HONG, 2017; PAGE et al., 2017).

#### 4.5 Métodos de extração

O processo convencional de obtenção de óleos vegetais é realizado por prensagem da matéria-prima seguida, em geral, da extração com hexano. Este solvente é inflamável e mais denso que o ar, colocando em risco os trabalhadores e comunidades próximas à fábrica (CARVALHO, 2011). Este processo de extração industrial utilizando hexano é realizado em fluxo contracorrente cruzado em múltiplos estágios de extração, promovendo uma remoção máxima do soluto da matriz. Nesta forma de operação, o potencial médio de transferência de massa é maximizado. Já quando a extração é conduzida em batelada simples, o transporte de massa é limitado pela solubilidade do soluto no solvente extrator, considerando as condições termodinâmicas selecionadas (T, P).

Para cada tonelada de grão processado, cerca de 2 litros de solvente são perdidos para o meio ambiente. Por esta razão, o processo de extração de óleos vegetais é considerado pelos órgãos de proteção ambiental como um dos maiores responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa (SCHWARZBACH, 1997). A busca de alternativas para substituição de solventes de origem fóssil na extração de óleos vegetais mostrou-se crescente ao longo do século XX com a meta de reduzir a dependência tecnológica em relação aos derivados de petróleo, além da preservação do meio ambiente e do homem.

O uso do álcool etílico para substituir o hexano apresenta grande potencial, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de diferentes fontes renováveis, a preços competitivos. Se comparado ao etanol de outras fontes vegetais ricas em amido, o etanol da cana-de-açúcar apresenta menor custo de produção. Isso ocorre, pois no caso da cana-de-açúcar, a fermentação é realizada diretamente do extrato aquoso rico em glicose. Por sua vez, o material amiláceo, em geral milho, requer um tratamento prévio, na maioria dos casos com amilases, para hidrolisar o amido a glicose (GUNSTONE, 2011).

#### 4.6 Evolução do processo de extração de óleos vegetais

A extração combinada (prensagem + extração com solventes), apresentada no item anterior, começou a ser utilizada no início do século XX

(KIPLE, 2000). A implementação desse método se deu principalmente por conta de matrizes em que a prensagem retira uma porcentagem baixa de óleo em comparação com métodos em que são utilizados solventes apolares. A seguir são apresentados outros métodos de extração de óleos vegetais.

#### 4.6.1 Extração por aquecimento

A extração a quente foi um dos primeiros métodos de extração criados pelos seres humanos, sendo aplicado utilizando geralmente água ou até mesmo sem a utilização de solvente, apenas com o uso de calor. Há relatos de que esse método era inicialmente utilizado para remover gorduras de tecidos animais. A matéria-prima entra em contato com água fervente, e após certo tempo, a fase líquida é retirada, resfriada e decantada para ocorrer a separação do óleo e da fase aquosa. Essa separação também pode ser feita utilizando centrífuga para acelerar o processo de separação, segundo Kiple, (2000).

#### 4.6.2 Extração por prensagem

A extração de óleos de forma mecânica, sem o uso de solventes, data de cinco mil anos atrás e se baseia na aplicação de forças de compressão para a separação de líquidos da matriz sólida, podendo ser realizada em prensas hidráulicas ou prensas contínuas. O processo de extração do óleo por prensagem caracteriza-se como uma tecnologia limpa, do ponto de vista de segurança ambiental e das unidades processadoras e seus operadores. Além disso, o produto final é muito mais seguro para consumo humano uma vez que não existe o risco deste apresentar contaminação por traços de solventes tóxicos (CARVALHO, 2011).

A prensa contínua de parafuso também conhecida como *expeller* é constituída por um cilindro e um parafuso rotativo polido de tamanho decrescente. O material é colocado entre os dois componentes e percorre o cilindro com uma taxa de fluxo gradualmente reduzida. Com o efeito da força compressora, o óleo é drenado por pequenas perfurações e fendas presentes nas paredes do cilindro. A intensidade da compressão é ajustada variando a velocidade de rotação do parafuso ou pelo fluxo de descarga (CARVALHO, 2011).

#### 4.6.3 Extração por solventes

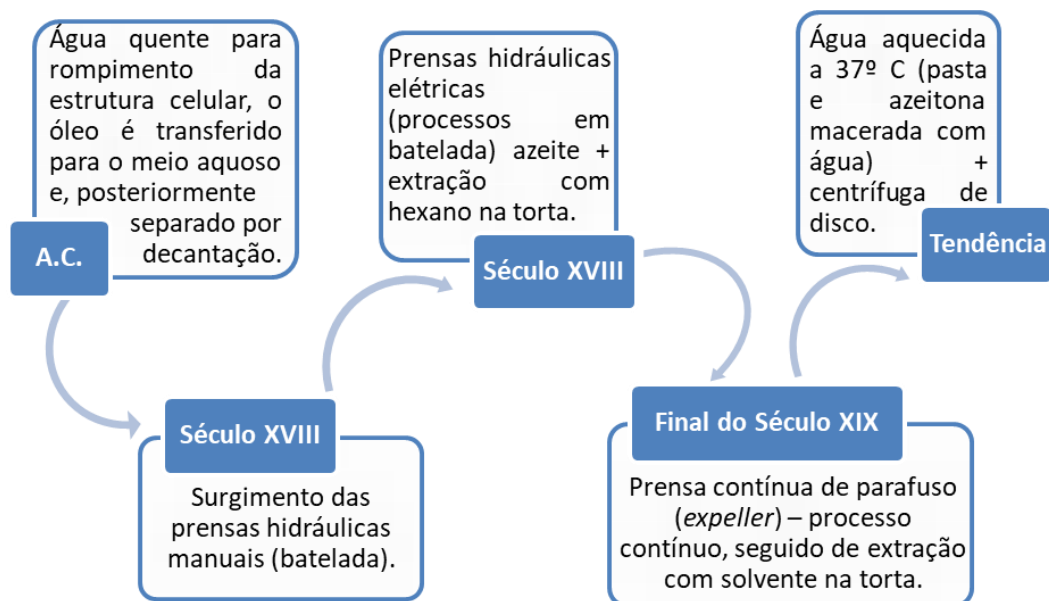
Esse método de extração começou a ser utilizado amplamente após a revolução industrial, devido ao crescimento da indústria petrolífera e ao refino mais sofisticado do petróleo, que possibilitou a obtenção de grandes quantidades de solventes orgânicos (KRAGER, 1973). Nessa técnica, o solvente, geralmente aquecido, entra em contato com a matéria-prima, carreando os seus componentes solúveis no meio apolar, com seguida evaporação do solvente já que normalmente são utilizados solventes de baixo ponto de ebulição e baixo peso molecular.

Apesar do amplo uso dos solventes apolares (Hexano, dentre outros) a extração com etanol ganhou destaque nas últimas décadas e, além das vantagens já mencionadas ao longo deste capítulo, possibilita a separação do solvente a frio, pois em baixas temperaturas o óleo não se solubiliza em etanol e pode ser separado por centrifugação e evaporação.

#### 4.6.4 Extração com aquecimento brando e centrifugação

Esse método começou a ser comercializado na década de 1970, com a ideia de melhorar o rendimento desse tipo de extração. A extração de azeite de oliva requer que diversos métodos sejam utilizados em conjunto, começando com a moagem da fruta para obtenção da pasta de oliva, seguido da centrifugação para separar a torta do óleo. A água levemente aquecida (37 °C) é adicionada para facilitar a separação do óleo da torta, ajudando também no carregamento da torta para fora da centrífuga. Uma centrífuga de disco é utilizada nesse processo e possui a capacidade de separar a pasta em três fases, fase sólida (torta), fase aquosa (água) e fase orgânica (óleo), que são separadas por meio de partições internas da centrífuga (UCEDA et al., 2006).

Um resumo da evolução dos processos de extração de óleos comestíveis é ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Evolução do processo de extração de óleos comestíveis.

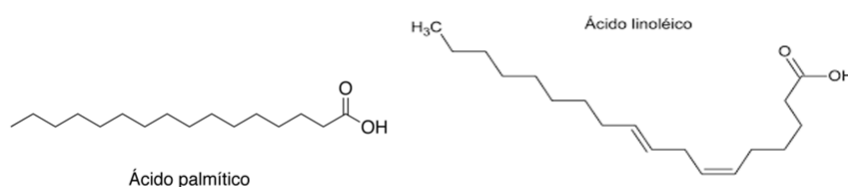
Fonte: (CARVALHO, 2011)

#### 4.7 O óleo de café/óleo da borra

O óleo de café (verde ou torrado) é usualmente utilizado como aromatizante na formulação de alimentos e cosméticos. O óleo de café verde é rico em matéria insaponificável e os componentes presentes nessa fração, principalmente os esteróis, possuem propriedades cosméticas de interesse industrial tais como: retenção de umidade, absorção pela pele, aderência, entre outras. O óleo de café torrado, que pode ser obtido de diferentes formas, conforme já apresentado, tem sua utilização direcionada a produtos alimentícios, como potencializador das características sensoriais do café solúvel, na fabricação de café gelado, café enlatado, cappuccinos, pudins, produtos lácteos, produtos de confeitaria, sobremesas e sorvetes (FERRARI et al., 2010).

Os lipídeos são componentes importantes da bebida e do aroma do café. Durante o processo de torra estes compostos formam uma camada protetora na superfície do grão que reduz a perda de compostos de aroma por volatilização (CLIFFORD & WILLSON, 1985). Todo óleo graxo é composto majoritariamente por triglicerídeos, substância composta de uma molécula de glicerina e três moléculas de ácidos graxos cujo comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturação determinam suas propriedades físicas e químicas (GUNSTONE, 2011).

Os ácidos graxos mais abundantes nas sementes oleaginosas são: ácido láurico (12:0), ácido mirístico (14:0), ácido palmítico (16:0), ácido esteárico (18:0), ácido oléico (18:1), ácido linoléico (18:2), ácido linolênico (18:3) e ácido erúcico (22:1). Os principais componentes dos ácidos graxos descritos por Folstar et al. (1985) para óleo de *C. arabica* são: ácido mirístico (0,2 %) ácido palmítico (35,2 a 36,7 %), ácido esteárico (7,2 a 9,7 %), ácido oléico (9,5 a 11,9 %), ácido linoléico (41,2 a 42,6 %), ácido linolênico (1,3 a 2,7%) e ácido araquidônico (0,3 a 1,5 %). Estes valores estão em concordância com os resultados de Kaufmann & Hamsagar (1962), que também reportaram o ácido palmítico e o ácido linoléico como principais ácidos graxos de *C. arabica* (Figura 3).



**Figura 3.** Estruturas químicas do ácido palmítico e do ácido linoléico.

Arruda et al. (2012) avaliaram a composição em ácidos graxos, o teor de fenólicos totais, a atividade antioxidante, o fator de proteção solar e o perfil de voláteis (*HS-MEFS-CG-EM*) em óleo de cafés torrados extraídos com etanol. Os grãos foram colhidos em diferentes estádios de maturação (verde, cereja e bóia). Não foram observadas diferenças significativas na composição em ácidos graxos entre os óleos obtidos a partir dos diferentes estádios de maturação dos frutos. Entretanto, o café verde apresentou o menor teor de compostos fenólicos, quando comparado aos cafés cereja e bóia, tendo sido observada forte correlação com a atividade antioxidante. Os diterpenos caveol e cafestol também foram maiores para os cafés cereja e bóia, indicando uma correlação com o fator de proteção solar.

O café torrado é rico em ácidos clorogênicos e compostos fenólicos que apresentam alta capacidade antioxidante *in vitro*. A presença destes compostos, que apresentam efeitos benéficos para a saúde, torna a borra de café uma potencial fonte de antioxidantes naturais e tem motivado diversas pesquisas (BREZOVÁ et al., 2009; FRASCARELI et al., 2012; KOH & HONG,



2017; YEN et al., 2005; PAGE et al., 2017). O óleo de borra apresenta também capacidade de bloquear raios UV, favorecendo produtos cosméticos que utilizam este óleo em sua composição. Além disso, como o perfil de voláteis do óleo da borra é semelhante ao perfil de voláteis do óleo de café torrado, seu uso mostra-se potencialmente aplicável na indústria de alimentos como realçador de sabor devido ao seu aroma pronunciado (ARRUDA et al., 2012; MONDELLO et al., 2005; PAGE et al., 2017).

As principais classes de substâncias presentes no aroma do óleo do café, e já reportadas na literatura, são aldeídos, cetonas, furanos, piridinas, pirazinas, fenólicos, pirróis, indóis, lactonas e ésteres (MONDELLO et al., 2005; PAGE et al., 2017). Esses compostos são oriundos da reação entre aminoácidos e açúcares (Reação de Maillard), da degradação de açúcares e lipídeos (Degradação de Strecker), bem como das interações entre intermediários de degradação. Outros compostos que não são formados pelas reações supracitadas surgem a partir de substâncias menos voláteis presentes no grão do café como ácido caféico, ácido quínico e os ácidos clorogênicos (MASON, 1955; ILLY *et al.*, 1995; MAYER et al., 2000; MOON & SHIBAMOTO, 2010). Pela complexidade e riqueza da fração volátil do óleo, torna-se viável estudar sua aplicação para finalidades nobres na indústria alimentícia.

As características de interesse supracitadas e a grande quantidade de borra de café produzida anualmente como subproduto justificam o estudo de tecnologias que favoreçam a aplicação do óleo da borra na indústria de transformação em geral. A borra deve ser considerada como um produto natural a ser usado na industrialização de alimentos, cosméticos e fármacos e não apenas para destinações como fonte de energia em caldeiras industriais, por exemplo.

Uma forma de realizar a aplicação do óleo de café na formulação de novos produtos é a sua extração e adição direta. No entanto, a maioria dos óleos comestíveis é instável quimicamente, susceptível à degradação oxidativa, especialmente quando expostos a oxigênio, luminosidade, além de variações de umidade e temperatura (GOULA & ADAMOPOULOS, 2012). Esta degradação oxidativa resulta em perda de qualidade nutricional, alteração de propriedades sensoriais e redução do tempo de prateleira.

Nesse sentido, a técnica de microencapsulamento de óleo vem sendo utilizada e recomendada para evitar a perda de voláteis, a degradação dos lipídeos, as interações indesejadas com outros ingredientes, etc. O processo de microencapsulamento dá origem a microcápsulas formadas pelo óleo (núcleo) envolto pelo material de parede (material encapsulante). Este processo não só evita perdas e alterações químicas durante a produção e estocagem do alimento, como também resulta em um ingrediente versátil em forma de pó e com novas propriedades (FRASCARELI et al., 2012; GOULA & ADAMOPOULOS, 2012).

As principais vantagens da aplicação do óleo em pó (microencapsulado) em alimentos são o manuseio e incorporação mais fáceis se comparado ao material na forma de óleo, além da possibilidade de liberação controlada das propriedades durante o consumo (ADAMIEC & KALEMBA, 2006; GETACHEW & CHUN, 2016). Uma importante tarefa é encontrar um encapsulante adequado ao tipo de óleo usado, considerando características emulsificantes, capacidade de formação do filme, dentre outras características desejadas. Diversos tipos de material como biopolímeros e nanopartículas vêm sendo amplamente utilizados como materiais de parede (BARANAUSKIENÉ et al., 2007; FREIBERGER et al., 2015).

Existem diferentes técnicas de microencapsulamento como *spray drying*, *spray chilling* e *spray cooling*, *extrusion*, *air suspension coating*, *multi orifice centrifugal extrusion*, *coacervations/phase separation*, *liposome entrapment*, *inclusion complexion*, *co-crystallization* e *interfacial polymerization*. Considerando as vantagens e desvantagens apresentadas por cada método, *spray drying* mantém-se como a técnica dominante devido ao baixo custo e à fácil disponibilidade de equipamentos comerciais (GOULA & ADAMOPOULOS, 2012; SILVA et al., 2014; SHAMAEI et al., 2017).

#### 4.8 Microencapsulamento do óleo e avaliação das características físicas e físico-químicas das microcápsulas

##### 4.8.1 Microencapsulamento – *Spray Drying*

O microencapsulamento é um processo de empacotamento de materiais sólidos, líquidos ou gasosos em pequenas cápsulas, as quais podem liberar o

conteúdo de forma controlada sob condições específicas. Trata-se de uma tecnologia tradicionalmente empregada na indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentícia. Essa técnica tem solucionado limitações no emprego de ingredientes bioativos, visto que pode suprimir ou atenuar compostos voláteis além de potencializar a estabilidade oxidativa, a termoestabilidade e a vida de prateleira e de mitigar a atividade biológica em óleos (BAKRY et al., 2016; GOUIN, 2004). Đordevic et al., 2015 pontuaram que demandas crescentes da indústria de alimentos como liberação controlada, estabilidade, proteção térmica e perfil sensorial apropriado dificilmente prescindem do processo de microencapsulamento para serem alcançadas.

A escolha da técnica de microencapsulamento apropriada e do material de parede depende da aplicação final das microcápsulas e das condições envolvidas no processo (BAKRY et al., 2016). Gharsallaoui et al. (2007) relataram que a técnica *spray drying* é mais convencional e econômica para produzir alimentos microencapsulados. O microencapsulamento por atomização envolve a conversão de líquidos em pós que são mais fáceis de manusear e de incorporar em formulações de alimentos.

Esta técnica requer investimentos de capital mais elevados, quando comparado a outras tecnologias. A produção de partículas com propriedades físicas específicas, a facilidade na implementação do processo contínuo e a versatilidade para operar com diversos tipos de matérias-primas foram decisivas para difusão e implementação desta tecnologia. A Figura 4 mostra um equipamento *spray dryer* em operação.



**Figura 4.** *Spray Dryer* em operação. (autoria própria)

No processo de microencapsulamento por atomização, pequenas partículas na forma líquida ou sólida são recobertas com um fino filme protetor (ROSENBERG & SHEU, 1996). O emprego do microencapsulamento vem sendo ampliado devido aos avanços tecnológicos na indústria, potencializando a ação de compostos bioativos (GOUIN, 2004; SHAMAEI et al., 2017).

Gharsallaoui et al. (2007) dividiram o processo de microencapsulamento em 4 fases: atomização, contato gotícula-ar quente, evaporação da água e separação produto seco-ar úmido, conforme são detalhadas abaixo.

*Atomização:* Nesta etapa pode-se usar pressão ou energia centrífuga para a atomização do líquido. O objetivo dessa fase é criar a máxima superfície para transferência de calor entre o ar seco e o líquido, otimizando-se as transferências de calor e de massa. Quanto mais energia é provida, mais finas são as partículas formadas. Para uma mesma energia fornecida, o tamanho da partícula aumenta com o aumento da taxa de alimentação.

*Contato gotículas-ar quente:* Este fenômeno ocorre durante a atomização e dá início à fase de secagem. De acordo com a localização do atomizador em relação ao bico de ar quente, pode-se distinguir secagem co-corrente e contracorrente. Na secagem co-corrente o líquido é espalhado na mesma direção que o fluxo de ar quente, e a temperatura de entrada de ar é normalmente de 150-200 °C. A evaporação ocorre instantaneamente e o pó seco é exposto a temperaturas moderadas (50-80°C), o que evita degradação térmica. Já na secagem contra-corrente o líquido é espalhado em direção contrária ao fluxo de ar quente e com isso o produto seco é exposto a maiores temperaturas, o que limita a aplicação desse processo para produtos termossensíveis.

*Evaporação da água:* No momento do contato ar quente-gotículas, balanços de energia e pressão parcial de vapor são estabelecidos entre as fases líquida e gasosa. Então, a transferência de calor é realizada do ar em direção ao produto como resultado de uma diferença de temperatura, enquanto a transferência de água ocorre na direção oposta devido ao aumento da pressão de vapor.

*Separação produto seco-ar úmido:* Esta separação normalmente é feita por um ciclone colocado fora do secador, o que reduz a perda de produto na atmosfera: a maioria das partículas densas é recuperada na base da câmara de secagem enquanto as finas passam pelo ciclone para serem separadas do ar úmido. Além de ciclones, secadores em *spray* são comumente equipados com filtros, chamados “*bag houses*” que são usados para impedir que o pó mais fino entre em contato com a bomba.

As condições operacionais aplicadas em todas as etapas do processo de microencapsulamento por atomização afetam as características estruturais e químicas do produto final (microcápsulas). Assim, a maneira de atomizar e as propriedades do líquido atomizado influenciam o tamanho da partícula sólida, sua densidade, aparência e umidade. Já o contato líquido-ar quente e a evaporação influenciam a densidade do pó, aparência, umidade, retenção de aroma e sabor. A técnica de separação do pó do ar de secagem influencia a granulometria do produto desidratado (GAVA, 2002; FRASCARELI et al., 2012).

Em resumo, a produção de microcápsulas por *spray drying* envolve a formação de uma emulsão contendo o núcleo e o material de parede, seguida da atomização dessa emulsão em uma câmara com circulação de ar quente. Uma das etapas chave nesse processo é o preparo da emulsão, que desempenha um importante papel no conteúdo de material do núcleo na superfície da microcápsula produzida ao final. Os parâmetros mais significativos da formação da emulsão são a) teor de sólidos totais, b) estabilidade, c) teor de óleo, d) viscosidade, e) tamanho da gotícula e f) forma de emulsificação. Uma vez obtida uma emulsão estável, além dos parâmetros já descritos, a otimização de fatores como a temperatura de entrada e saída, temperatura da emulsão, condições de atomização, umidade e fluxo de ar de secagem são essenciais e definem a eficiência do processo de microencapsulamento (JAFARI et al., 2008; FRASCARELI et al., 2012).

#### 4.8.2 Microencapsulamento de lipídeos

De acordo com Nelson & Labuza (1994) dois aspectos devem ser considerados com relação à oxidação de lipídeos em produtos graxos: i) a temperatura de transição vítrea do sistema e ii) a umidade relativa do ambiente.

Tais parâmetros devem ser considerados no armazenamento de óleos microencapsulados. Em uma matriz sólida no estado vítreo, as reações químicas tendem a ocorrer muito lentamente, pois são limitadas pela difusão e nessa condição a mobilidade molecular é muito baixa. Nesse caso, o transporte de oxigênio pode ser limitado pela sua baixa solubilidade e difusão, devido ao teor de água presente nos carboidratos que compõem a matriz (WHITCOMBE et al., 2005). Portanto, a água é um fator chave na estabilidade das microcápsulas, pois promove o aumento da mobilidade molecular e, conseqüentemente, o teor de oxigênio. O microencapsulamento visa o prolongamento da estabilidade oxidativa de óleos protegendo o núcleo do contato com o oxigênio. Nesse sentido, a avaliação da estabilidade oxidativa é um fator essencial na caracterização das microcápsulas.

Nas últimas décadas, diversos grupos de pesquisa em todo o mundo vêm estudando o encapsulamento, via *spray drying*, de diferentes óleos como canela (VAIDYA et al., 2006), hortelã (BARANAUSKIENÉ et al., 2007), girassol (AHN et al., 2008), abacate (BAE & LEE, 2008), romã (GOULA & ADAMOPOULOS, 2012), canola (SUN-WATERHOUSE et al., 2014) e óleo de café (GETACHEW & CHUN, 2016) gerando partículas que podem ser mais facilmente manuseadas em comparação aos óleos em forma líquida, além de prolongar o tempo de prateleira e proteger as propriedades do óleo que são sensíveis à degradação oxidativa.

A avaliação do óleo de semente de quenafe (*Hibiscus cannabinus L.*) ao longo de uma estocagem de 24 dias a 65 °C foi o objeto de estudo de Razmkhah et al. (2013). Os pesquisadores observaram uma perda na atividade antioxidante de 23,3 % no microencapsulado contra uma perda de 61,5 % do óleo puro. O microencapsulamento do óleo de semente de quenafe mostrou-se efetivo na estabilização de antioxidantes naturais.

Gomes et al. (2016) concluíram que o extrato etanólico de semente de graviola microencapsulado causou significativa redução larval no controle de traça-das-crucíferas (*Plutella xylostella*). O óleo de Chia (*Nigella sativa L.*) foi microencapsulado por Edris et al. (2016). As microcápsulas, que tiveram como material de parede uma mistura 1:1 de goma arábica:maltodextrina foram caracterizadas e apresentaram eficiência de encapsulamento de até 96 %. Estudos como este que avaliam o encapsulamento de óleos funcionais são

importantes, pois promovem inovação tecnológica na aplicação desses como fortificadores de alimentos para fins nutricionais e nutracêuticos, uma vez que são ricos em ácidos graxos ômega 3 e ômega 9 (TULUCKU, 2011). Já Rutz et al. (2017) testaram o óleo de palma (dendê) microencapsulado em solução que simula as condições gastrointestinais com objetivo de controlar a liberação de carotenoides presentes no azeite de dendê. Nestes ensaios, quitosana e pectina foram os materiais de parede utilizados.

O microencapsulamento de extratos oriundos de resíduos traz como benefício o fato das microcápsulas apresentarem maior estabilidade se comparado às matrizes puras como estabilidade à oxidação, prolongamento de vida de prateleira, etc., além de destacar a importância desta tecnologia pela mitigação da disposição de resíduos agroindustriais produzidos em grande escala mundialmente. Reis et al. (2017) realizaram o microencapsulamento de extrato etanólico de subproduto gerado na produção de própolis a fim de preservar, principalmente, os compostos fenólicos (antioxidantes) presentes no extrato. A eficiência de encapsulamento, utilizando capsul<sup>®</sup> (amido modificado) como material de parede, foi de 76,9 %. As microcápsulas foram adicionadas a hambúrguer bovino e a estabilidade oxidativa acompanhada ao longo de 28 dias. Os pesquisadores observaram que após 14 dias de estocagem a -15 °C a oxidação do hambúrguer, com adição do extrato de própolis microencapsulado, foi inibida. Um resíduo que é geralmente descartado ou utilizado para enriquecer ração animal foi aplicado na composição de alimento como fonte de compostos antioxidantes, o que evidencia a possibilidade de aplicações mais nobres para resíduos que se tornam viáveis devido ao avanço tecnológico.

#### 4.8.3 Microencapsulamento do óleo de café

O microencapsulamento do óleo de café verde gera microcápsulas com alta estabilidade térmica e oxidativa quando comparado com o óleo na forma tradicional e mantém o potencial de fator de proteção solar devido às altas concentrações de diterpenos caveol e cafestol. Além disso, o encapsulamento deste óleo favorece sua aplicação em produtos cosméticos e reduz efeitos alérgicos do ácido cinâmico quando o óleo é aplicado diretamente na pele (BAKRY et al., 2016; CARVALHO et al., 2014; FRASCARELI et al., 2012; SILVA et al., 2014).

Nosari et al. (2015) avaliaram a atividade antioxidante de óleo de café verde microencapsulado com goma arábica por *spray drying*. As microcápsulas mostraram-se morfológicamente adequadas, sem poros nas superfícies e apresentaram poder antioxidante até sete vezes maior quando comparado com a atividade antioxidante do óleo puro.

Frascareli et al. (2012) otimizaram o processo de microencapsulamento de óleo de café torrado com goma arábica, avaliando fatores importantes como concentração de sólidos totais, tamanho da gotícula, viscosidade da emulsão, temperatura de entrada, umidade e higroscopicidade. O processo foi otimizado utilizando-se uma suspensão com 30 % de sólidos totais e temperatura de entrada de 170 °C. As microcápsulas formadas mostraram-se estáveis à oxidação a temperatura ambiente. Quando expostas a estocagem a 60° C houve perda da estabilidade oxidativa. No entanto, as microcápsulas mostraram-se mais estáveis que o óleo puro (não microencapsulado), confirmando a eficiência do microencapsulamento na prevenção de oxidação de lipídeos e, conseqüentemente, no aumento da vida de prateleira de óleos.

O desenvolvimento de microcápsulas contendo óleo de café para adição em alimentos tem forte apelo para aplicação industrial, pois o óleo é fonte de antioxidantes naturais e compostos de aroma. Nesse processo, parâmetros envolvidos na produção do alimento onde o óleo microencapsulado será incorporado e as propriedades do produto final são importantes. Além disso, questões como marcos regulatórios, viabilidade econômica e aceitação por parte do consumidor também devem ser consideradas (AGUIAR et al., 2016).

#### 4.8.4 Seleção de materiais de parede

A primeira etapa do microencapsulamento é a seleção de um material de parede adequado. No caso do encapsulamento de óleos o material de parede ideal deve ter boas propriedades emulsificantes, ser um bom formador de filme, apresentar baixa viscosidade em alto teor de sólidos, exibir baixa higroscopicidade, liberar os compostos responsáveis pelo sabor quando adicionado em um produto alimentício acabado, além de promover proteção contra a oxidação do núcleo (óleo) (JAFARI et al., 2008). O material de parede deve apresentar, também, alta solubilidade e baixa viscosidade em solução aquosa, o que facilita o processo de secagem por *spray drying*.



De acordo com Madene et al. (2006), a goma arábica é um material de parede considerado ideal para o encapsulamento de óleos, pois cumpre os papéis tanto de agente tensoativo quanto de matriz de secagem. No entanto, seu alto custo, baixa disponibilidade e variações de qualidade restringiram seu uso, levando os pesquisadores a buscar materiais alternativos para esse fim (GHARSALLAOUI et al., 2007).

A maltodextrina é um dos carboidratos mais comuns usados em grande escala para o microencapsulamento de óleos e apresenta como principais vantagens boa capacidade de formação de filmes e baixo custo. Por outro lado, a principal limitação desse material é sua deficiência em propriedades emulsificantes. Nesse contexto, a aplicação de proteínas combinadas com maltodextrina como mistura de materiais de parede tem sido estudada como alternativa para substituição da goma arábica. Essa associação de encapsulantes resulta em microcápsulas mais estáveis, pois agrega as propriedades emulsificantes das proteínas com o poder de redução de permeabilidade causado pela maltodextrina (FRASCARELI et al., 2012).

Em sua pesquisa, Binsi et al. (2017) avaliaram o microencapsulamento de óleo de peixe utilizando goma arábica associada a extrato de sálvia (*Salvia* sp.). O encapsulamento de óleo de peixe com dois materiais de parede foi mais eficiente quando comparado a microcápsulas processadas apenas com goma arábica. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a formação de microcápsulas com boa uniformidade e esfericidade. Além disso, esse mesmo óleo microencapsulado com goma arábica e extrato de sálvia como estabilizante apresentou baixa taxa de oxidação durante a estocagem.

Uma interessante avaliação de diferentes materiais de parede foi conduzida no estudo de Shamaei et al. (2017) no microencapsulamento de óleo de nozes, que é rico em ácidos graxos essenciais, além de tocoferol e fitosteróis. Apesar de ser um óleo com alto valor agregado, sua aplicação direta na indústria de alimentos apresenta limitações como baixa solubilidade e alta susceptibilidade à oxidação. As emulsões pré-atomização foram preparadas com leite em pó desnatado, *tween* 80 e maltodextrina como materiais de parede. A emulsão preparada com leite em pó desnatado + *tween* 80, usando-se ar de secagem a 180 °C e pressão de atomização de 3 bar, foi a condição

que resultou em maior rendimento (cerca de 91 %) de microencapsulamento. Imagens do MEV mostraram superfícies sem rachaduras ou fissuras nas microcápsulas obtidas na condição de maior eficiência, além dos menores índices de óleo na superfície após 60 dias de estocagem a temperatura ambiente.

Microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por Frascareli et al., (2012) com goma arábica mostraram-se altamente higroscópicas e fisicamente instáveis. No mesmo estudo, microcápsulas de óleo de café produzidas com as misturas de materiais de parede 1:1 e 1:3 de maltodextrina com proteína de soro de leite isolada mostraram-se como as mais estáveis. O material de parede deve apresentar alta solubilidade e baixa viscosidade em solução aquosa, o que facilita o processo de secagem por *spray drying*.

Carvalho et al. (2014) estudaram o microencapsulamento de café verde utilizando diferentes amidos modificados como materiais de parede. O tipo de material de parede influenciou a retenção de óleo nas microcápsulas. Altas concentrações de diterpenos caveol e cafestol, responsáveis pelo Fator de Proteção Solar (FPS), foram observadas nas microcápsulas produzidas com Hi-Cap/maltodextrina e goma arábica/maltodextrina. Em outro estudo, também no ano de 2014, os mesmos pesquisadores avaliaram microcápsulas de óleo de café verde processados com Hi-Cap 100, xarope de milho e *snow flake* como materiais de parede. Antes da secagem por *spray drying*, as emulsões foram estabilizadas com lecitina e quitosana por deposição eletrostática. As microcápsulas obtidas com amido modificado *snow flake* apresentaram formato esférico e sem ranhuras ou rachaduras. Já o microencapsulamento utilizando apenas xarope de milho como encapsulante gerou microcápsulas com deformações que contribuem de forma negativa para a estabilidade oxidativa do óleo. No entanto, as microcápsulas que foram obtidas com Hi-Cap 100 e com a combinação Hi-Cap 100/xarope de milho, cujas emulsões foram estabilizadas com lecitina e quitosana, apresentaram os maiores resultados para estabilidade oxidativa. Por último, o FPS apresentou valores próximos aos obtidos em óleo de café verde puro (CARVALHO et al., 2014).

Uma vez que o microencapsulamento visa prolongar as propriedades do óleo, a caracterização deste em comparação com a caracterização das microcápsulas é importante para elucidar os efeitos do processo tecnológico

aplicado ao óleo. Além dos materiais de parede comumente utilizados no microencapsulamento de óleos vegetais em geral, e em particular do óleo de café, deve haver um estímulo a estudos que apliquem novos materiais de parede, em especial os que sejam oriundos de fontes naturais e que apresentem viabilidade econômica e alta disponibilidade no mercado.

#### 4.9 Análise Sensorial

A análise sensorial é definida como uma ferramenta científica utilizada para medir, evocar, analisar e interpretar as reações características dos alimentos e materiais por meio dos sentidos do paladar, olfato, tato, visão e audição. Os testes sensoriais são normalmente conduzidos por uma equipe que analisa as características sensoriais de um produto para um determinado fim. O tamanho da equipe varia de acordo com o teste realizado. Depois de coletados os dados, estes são analisados estatisticamente. A análise sensorial tem grande importância no setor alimentício para avaliar a aceitabilidade mercadológica e a qualidade do produto, e representa parte do plano de controle de qualidade de uma indústria. Por meio da avaliação sensorial é possível propor mudanças na formulação, avaliação da matéria-prima, do processamento, tempo de vida útil do produto e garantir que não haja deficiências sensoriais que poderiam levar a falhas até o consumidor (STONE & SIDEL, 2004).

A análise sensorial de um determinado produto não é dependente apenas de um sentido, mas sim da ação conjunta dos sentidos (visão, tato, paladar, audição e olfato), que funcionam simultaneamente e são complementares. Dessa forma, normalmente os atributos a serem avaliados são divididos em aparência, textura, aroma e sabor (PREMAVALLI & SWAMY, 2012).

Os testes sensoriais se dividem em três categorias principais: i) os testes afetivos, que indicam a preferência e aceitação de produtos; ii) os testes discriminativos, que avaliam se existe diferença sensorial significativa entre duas ou mais amostras e iii) os descritivos que são mais específicos e capazes de identificar a amplitude da diferença entre amostras (LAWLESS & HEYMANN, 2010).

#### 4.9.1 Testes afetivos

Os testes afetivos são simples, rápidos e indicam de forma direta qual o produto preferido de um determinado público alvo. Nesses testes são utilizados avaliadores não treinados (consumidores), mais especificamente aqueles pertencentes a um público alvo (LAWLESS & HEYMANN, 2010). Os testes afetivos são importantes ferramentas em análise sensorial, pois por meio deles é possível obter a opinião dos consumidores acerca de um produto, como a aceitação ou preferência.

##### 4.9.1.1 Teste de Aceitação

Um dos principais testes afetivos é o teste de aceitação, componente indispensável em qualquer programa de avaliação sensorial. O teste de aceitação indica o quanto uma pessoa gostou ou desgostou de uma amostra em questão. Este teste pode apresentar grande variabilidade nos resultados, visto que é uma avaliação subjetiva de cada indivíduo, onde fatores sociais e culturais podem interferir na avaliação. Assim, a análise dos dados do teste de aceitação torna-se um pouco mais dispendiosa, pois é necessário um grande número de avaliadores, no mínimo cem indivíduos (STONE & SIDEL, 2004).

#### 4.9.2 Testes discriminativos

Os testes discriminativos ou de diferença são métodos simples baseados em avaliações comparativas. Eles avaliam se existe ou não diferença sensorial estatística entre as amostras de forma geral ou em relação a um atributo específico. Os testes discriminativos mais comumente aplicados são: comparação pareada, ordenação, triangular, duo-trio e diferença-do-controle (FERREIRA et al., 2000; IAL, 2008).

#### 4.9.3 Testes Descritivos

Os métodos descritivos tradicionais fornecem uma avaliação qualitativa e quantitativa dos atributos de um produto, podendo ser correlacionados com resultados de métodos afetivos e análises instrumentais. O método descritivo mais completo é a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) que utiliza avaliadores treinados, tornando o processo mais completo, porém mais dispendioso e longo. Apesar de a ADQ ser indispensável em alguns processos que utilizam

análise sensorial, novos métodos descritivos que utilizam avaliadores não treinados (consumidores) têm surgido. Nesses casos, o objetivo principal é o desenvolvimento de novos produtos (LAWLESS & HEYMANN, 2010; MOUSSAOUI & VARELA, 2010)

A ADQ compreende as seguintes etapas: pré-seleção de avaliadores, desenvolvimento de terminologia descritiva e referências, treinamento, seleção de avaliadores, análise sensorial das amostras e, por fim, análise estatística dos resultados (STONE et al., 1974).

#### 4.9.3.1 *Check-All-That-Apply* (CATA)

Entre os testes descritivos, um método alternativo à ADQ é o teste Check-all-that-apply (CATA), que utiliza avaliadores não treinados (consumidores). O CATA é um teste versátil de múltipla escolha, onde os avaliadores recebem uma lista de termos descritores para a amostra e são solicitados a apontar quais deles a descrevem. Os resultados são então analisados pela frequência em que cada termo descritor é marcado (ARES & JAEGER, 2013). O teste CATA apresenta diversas vantagens: utiliza avaliadores não treinados, e, portanto é finalizado mais rapidamente que métodos descritivos clássicos; é mais fácil e possui menor influência na resposta hedônica quando comparado à escala do ideal e questões de intensidade; fornece informações de quais atributos são detectáveis pelos consumidores e como estes atributos contribuem para aceitação; além dos atributos sensoriais do produto, permite a avaliação de emoções provocadas, posicionamento acerca do produto, frequência de consumo, entre outros (VARELA & ARES, 2012).

Os métodos alternativos, como o CATA, não substituem a ADQ, pois não são capazes de, por exemplo, comparar amostras ao longo do período de armazenamento. Também não são indicados quando as amostras apresentam diferenças brandas, uma vez que, em geral, consumidores têm menor poder discriminativo quando comparado a avaliadores treinados. No entanto, o CATA mostra-se como uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de novos produtos, uma vez que descreve o produto pela percepção do consumidor, o que traduz a tendência de possíveis reais compradores (ARES & VARELA, 2017; MOUSSAOUI & VARELA, 2010).

#### 4.9.4 Análise Sensorial de produtos com adição de óleo microencapsulado

Đordevic et al. (2015) realizaram a avaliação sensorial de chocolate enriquecido com antioxidantes extraídos da erva Mil-folhas (*Achillea millefolium* L.) microencapsulados e enriquecidos com ácido ascórbico. As amostras de chocolate foram formuladas com 30, 38 e 72 % de cacau, adicionadas de microcápsulas e, então, analisadas sensorialmente por ADQ. A combinação do chocolate com 72 % de cacau com adição de, pelo menos, 2 % de microcápsulas resultou em um produto com ótimas propriedades funcionais e apresentou os atributos doçura, amargor e sabor residual como os mais preponderantes na avaliação sensorial.

Reis et al. (2017) avaliaram sensorialmente hambúrguer bovino enriquecido com extrato etanólico de subproduto da produção de própolis microencapsulado. As microcápsulas foram produzidas utilizando amido modificado capsul<sup>®</sup> como material de parede. Na análise de escala do ideal, os atributos aparência e textura foram classificados como ideais (3 de uma escala de 1 a 5, onde abaixo de 3 significa abaixo do ideal e acima de 3 significa acima do ideal). Já os atributos sabor e aroma foram classificados como abaixo do ideal. A aceitação do produto foi de 63,8 % e os autores atribuem esta baixa aceitação a uma possível adstringência causada pelos compostos fenólicos presentes no resíduo de própolis. Além dos benefícios à saúde que podem ser proporcionados por alimentos enriquecidos com compostos bioativos, é importante que o produto apresente características sensoriais de interesse dos consumidores (CIVILLE & OFTEDAL, 2012).

Já Gomez-Estaca et al. (2016) utilizaram extrato lipídico de resíduo de camarão (casca, cabeça, etc.) para coloração de iogurtes. O encapsulamento melhorou a capacidade de coloração do extrato, resultando em iogurtes com coloração mais intensa na avaliação de 14 avaliadores treinados. A adição do extrato de resíduo de camarão não resultou em diferença no aroma, de acordo com os avaliadores.

Devido à presença de um perfil de compostos voláteis típico do aroma do café torrado, há uma grande aplicação do óleo de café para aumentar o potencial aromático do café solúvel comercial, assim como aromatizante para doces, bolos e pudins, sorvetes, etc. Uma vez que a exposição do óleo ao ar

atmosférico pode levar à oxidação da fração lipídica, dentre outros tipos de degradação causados por calor, umidade, luz e, conseqüentemente, à formação de aroma e sabores desagradáveis, o microencapsulamento tem sido proposto como uma alternativa para mitigar tais processos de degradação, além de promover a retenção dos compostos voláteis de interesse (FRASCARELI et al., 2012).

Compilando todo o arcabouço deste trabalho exposto até aqui, tem-se um resíduo agroindustrial, a borra de café, gerado em grande escala no Brasil. Este resíduo pode ter destinações menos nobres e a proposta da presente tese é considerá-lo ainda como um produto natural, uma vez que é fonte de compostos bioativos com capacidade antioxidante, poder de bloqueio dos raios UV (fator de proteção solar), além de apresentar um perfil de voláteis com compostos de aroma de interesse sensorial. Essa valorização da borra se dá por meio da extração do óleo, que por sua vez pode ser diretamente adicionado ou microencapsulado antes de sua incorporação aos produtos visando preservar suas propriedades e conferir maior estabilidade à oxidação e tempo de prateleira. Este trabalho propôs, então, a aplicação do óleo microencapsulado e não microencapsulado em produtos comerciais, seguida de sua avaliação sensorial.

Nesse processo, a análise sensorial desempenha um papel fundamental, pois alimentos e bebidas têm que atender expectativas sensoriais dos consumidores, mesmo que apresentem outros benefícios nutricionais, nutracêuticos, etc. importantes. Não importa o quão saudável e nutritivo seja o alimento, se o mesmo não agregar interesses sensoriais ao consumidor, é pouco provável que os benefícios à saúde sejam preponderantes a ponto de fazer este alimento ter sucesso em sua comercialização (CIVILLE & OFTEDAL, 2012).

#### 4.10 Ingredientes utilizados na formulação dos sucos mistos

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas, sendo superado apenas por China e Índia. A maior procura por um estilo de vida saudável, com dieta balanceada aliada a qualidade das frutas brasileiras vem impulsionando o setor. Projeções da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) indicam que o consumo *per capita* de frutas, no Brasil e no

mundo, deve continuar crescendo. No Brasil, a fruticultura abrange em torno de três milhões de hectares, gerando pelo menos seis milhões de empregos diretos. O país foca a sua produção no mercado interno.. A produção anual fica em torno de 37 milhões de toneladas (ABRAFRUTAS, 2019).

Há uma grande diversidade na produção de frutas no Brasil, já que as lavouras estão espalhadas por todas as regiões do país. São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul e Minas Gerais são destaques além do Vale do São Francisco, importante polo que conta com tecnologia de irrigação (ABRAFRUTAS, 2019).

A indústria de processados de frutas consome cerca de 53 % da produção. Este mercado de processados tem se mostrado mais dinâmico, nos últimos anos, em relação ao mercado de consumo de frutas *in natura*, pois a agroindustrialização geralmente agrega valor aos produtos e aumenta o tempo de prateleira (ABF, 2018).

#### Polpa de cacau

O Brasil detém a posição de 6º maior produtor no ranking da Organização Internacional do Cacau (OICC). O sistema de produção de cacau possui apelo extremamente sustentável, pautado na agricultura familiar e em práticas de baixa emissão de gases de efeito estufa. A produção anual brasileira é de cerca de 250 mil toneladas (ICCO, 2018).

#### Castanha do Brasil

A castanha do Brasil ou castanho do Pará (*Bertholletia excelsa*) é uma matéria prima encontrada majoritariamente na Bolívia, no Brasil e no Peru. É produzida pelo extrativismo da castanheira, nos estados do norte brasileiro, sendo responsável pela geração de renda para muitas comunidades sem acesso a tecnologias mais avançadas de produção agrícola (ABF, 2018).

#### Caramelo

A sacarose, ou açúcar refinado branco, é obtido no Brasil majoritariamente a partir da cana de açúcar. A sacarose é composta por dois tipos de açúcares simples, frutose e glicose, e a ligação estável entre as duas forma os cristais de açúcar. O caramelo é obtido a partir do aquecimento da sacarose (caramelização), por meio do rompimento das ligações entre os



açúcares simples, que resulta em um produto liquefeito de cor âmbar e sabor característico. É muito utilizado na indústria de alimentos sendo comumente associados a refrigerantes, doces e molhos (GARCIA DE ALMEIDA, 2003).

### Baunilha

A baunilha é uma especiaria utilizada como aromatizante. É obtida de orquídeas do gênero *Vanilla*, originárias do México. Já sua essência é geralmente obtida por síntese de custo consideravelmente inferior utilizado em diversas receitas na culinária mundial e também em alimentos e bebidas produzidos em escala industrial (GOBLEY, 1858).

## 5 REFERÊNCIAS

- ABF. **Produção brasileira de frutíferas é avaliada em cerca de R\$ 26,5 bilhões.** Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/flip/anuario-fruticultura-2017/files/assets/basic-html/page15.html>>. Acesso em: 29 maio. 2018.
- ABIC. **Indicadores da indústria do café 2018.** Disponível em: <<https://www.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/>>. Acesso em: 24 mar. 2020.
- ABICS. **O café solúvel: História.** Disponível em: <<http://www.abics.com.br/historia/>>. Acesso em: 27 maio. 2018a.
- ABICS. **Relatório do Café Solúvel no Brasil.** São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.abics.com.br/relatorio-do-cafe-soluvel-do-brasil-abril-de-2018/>>.
- ABICS. **Relatório do café solúvel do Brasil - Janeiro de 2020.** Disponível em: <[https://www.abics.com.br/noticia.php?noticia=199&relatorio\\_do\\_cafe\\_soluvel\\_do\\_brasil\\_janeiro\\_de\\_2020](https://www.abics.com.br/noticia.php?noticia=199&relatorio_do_cafe_soluvel_do_brasil_janeiro_de_2020)>. Acesso em: 19 mar. 2020.
- ABRAFRUTAS. **Os rumos da produção de frutas no Brasil.** Disponível em: <<https://abrafrutas.org/2019/11/04/os-rumos-da-producao-de-frutas-no-brasil/>>. Acesso em: 24 mar. 2020.
- ADAMIEC, J.; KALEMBA, D. Analysis of microencapsulation ability of essential oils during spray drying. **Drying Technology**, v. 24, n. 9, p. 1127–1132, 2006.
- ADAMS, M.R. & DOUGAN, Waste products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. **Coffee: Technology.** London: Elsevier Applied Science, v.2, p. 282-291, 1985.
- AGUIAR, J.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Microencapsulation of natural antioxidants for food application – The specific case of coffee antioxidants – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 58, p. 21–39, 2016.
- AHN, J. H., KIM , Y.P., LEE, Y.M., SEO, E.M., LEE, K.W., KIM, H.S. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 98–105, 2008.
- ALVES, R. C.; CASAL, S.; OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: mito ou realidade? **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2169–2180, 2009.
- ARES, G.; JAEGER, S. R. Check-all-that-apply questions: Influence of attribute order on sensory product characterization. **Food Quality and Preference**, v. 28, n. 1, p. 141–153, 2013.

ARES, G.; VARELA, P. Trained vs. consumer panels for analytical testing: Fueling a long lasting debate in the field. **Food Quality and Preference**, v. 61, p. 79–86, 2017.

ARRUDA, N. P., HOVELL, A.M.C., REZENDE, C.M., FREITAS, S. P., COURI, S., BIZZO, H. R. Correlação entre precursores e voláteis em café arábica brasileiro processado pelas vias seca, semiúmida e úmida e discriminação através da análise por componentes principais. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2044–2051, 2012.

ARULRAJAH, A., ARULRAJAH, A., KUA, T., SUKSIRIPATTANAPONG, C., HORPIBULSUK, S., SHEN, J.S. Compressive strength and microstructural properties of spent coffee grounds-bagasse ash based geopolymers with slag supplements. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1491–1501, 2017.

AZEVEDO, A. S. B. Caracterização e aplicação de fibra de borra de café modificada por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Londrina, Universidade Estadual de Londrina.

BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 8, p. 549–560, 2008.

BAKRY, A. M., ABBAS, S., ALI, B., MAJEED, H., ABOUELWAFI, M. Y., MOUSA, A., LIANG, L. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.

BARANAUSKIENÉ, R., BYLAITÉ, E., JURATÉ, Ž., VENSKUTONIS, R.P. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 3027–3036, 2007.

BERES, C. COSTA, G.N.S, CABEZUDO, I., DA SILVA-JAMES, N.K., TELES, A.S.C, CRUZ, A.P.G., MELLINGER-SILVA, C., TONON, R.V., CABRAL, L.M.C, FREITAS, S. P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process : A review. **Waste Management**, v. 68, p. 581–594, 2017.

BERTRAND, B., GUYOT, B., ANTHONY, F., LASHERME, P. Impact of the *Coffea canephora* gene introgression on beverage quality of *C. arabica*. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 107, n. 3, p. 387–394, 2003.

- BINSI, P. K., NAYAK, N., SARKAR, P. C., JEYAKUMARI, A., MUHAMED ASHRAF, P., NINAN, G., RAVISHANKAR, C. N. Structural and oxidative stabilization of spray dried fish oil microencapsulates with gum arabic and sage polyphenols: Characterization and release kinetics. **Food Chemistry**, v. 219, p. 158–168, 2017.
- BREZOVIĆ, V.; ŠLEBODOVIĆ, A.; STAŠKO, A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 859–868, 2009.
- CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v. 61, p. 236–245, 2014.
- CARVALHO, C. O. Comparação entre Métodos de Extração Do Óleo de *Mauritia Flexuosa* L.f. (Arecaceae - Buriti) para o Uso Sustentável na Reserva de Desenvolvimento Tupé: Rendimento e Atividade Antimicrobiana. [s.l.] Universidade do Estado do Amazonas, 2011.
- CIVILLE, G. V.; OFTEDAL, K. N. Sensory evaluation techniques - Make “good for you” taste “good”. **Physiology and Behavior**, v. 107, n. 4, p. 598–605, 2012.
- CLARKE, R.; VITZHUM, O.G., **Coffee: recent developments**. Blackwell Science Ltd. Oxford: 2001.
- CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage. Westport Connecticut, Avi Publishing. cap.13, p.305-374, 1985.
- CORTEZ, J.G. Efeito de espécies e cultivares e do processamento agrícola e industrial nas características da bebida do café. 2001. Tese (Doutorado em Agronomia). São Paulo, Universidade de São Paulo.
- ĐORĐEVIĆ, V.; BALANČ, B.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; LEVIĆ, S.; TRIFKOVIĆ, K.; KALUŠEVIĆ, A.; KOSTIĆ, I.; KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIĆ, V. Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2015.
- EDRIS, A.E., KALEMBA, D., ADAMIEC, J., PIAOTKOWSKI, M. Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications. **Food Chemistry**, v. 204, p. 326–333, 2016.

EMBRAPA, E. B. DE P. A. **Consumo mundial de café atinge 165 milhões de sacas no ano cafeeiro 2018-2019.** Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/40814481/consumo-mundial-de-cafe-atinge-165-milhoes-de-sacas-no-ano-cafeeiro-2018-2019>>.

Acesso em: 19 mar. 2020.

FERRARI, R.A., COLUSSI, F., AYUB, R. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – aproveitamento de sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, p. 101–107, 2004.

FERRARI, M.; RAVERA, F.; DE ANGELIS, E.; SUGGI LIVERANI, F.; NAVARINI, L. Interfacial properties of coffee oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 365, n. 1–3 e 5, p. 79-82, 2010.

FERREIRA, V. L. P.; ALMEIDA, T. C. A.; PETTINELLI, M. L. C. V.; SILVA, M. A. A. P.; CHAVES, J. B. P.; BARBOSA, E. M. de M. Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos. Manual Série Qualidade. Campinas: SBCTA, 2000.

FOLSTAR, P. Lipids. In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. (Eds.). *Coffee: Chemistry*. Londres: Elsevier Applied Science, p.203-222, 1985.

FRASCARELI, E. C., SILVA, V.M., TONON, R.V., HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1044–1054, 2012.

FREIBERGER, E. B., KAUFMANN, K.C., BONA, E., HERMES DE ARAÚJO, P.H., SAYER, C., LEIMANN, F.V., GONÇALVES, O.H. Encapsulation of roasted coffee oil in biocompatible nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 381–389, 2015.

FREITAS, S.P., LAGO, R. C. A. Dados de equilíbrio para o processo de extração de óleos de café e girassol usando etanol. **Braz. Journal of Food Technology**, v. 10, p. 220–224, 2007.

GARCIA DE ALMEIDA, P. Corante caramelo em alimentos e bebidas. **Flavors Magazine**. Ano I, N. 4, pg. 38-39. 2003.

- GAVA, A. *Princípios de Tecnologia de Alimentos*. 1ª Ed. São Paulo: Nobel, 2002.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, p. 126–134, 2016.
- GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBIN, O., VOILLEY, A., SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.
- GOBLEY, N.-T. "Recherches sur le principe odorant de la vanille" [Research on the fragrant substance of vanilla]. **Journal de Pharmacie et de Chimie**, Series 3. 34: 401–405, 1858.
- GOMES, I. B., TRINDADE, R.C.P., SANT'ANA, A.E.G., LEMOS, E.E.P., JÚNIOR, I.D.B. Bioactivity of microencapsulated soursop seeds extract on *Plutella xylostella*. **Ciência Rural**, v. 46, n. 5, p. 771–775, 2016.
- GOMEZ-ESTACA, J., COMUNIAN, T. A., MONTERO, P., FERRO-FURTADO, R., FAVARO-TRINDADE, C. S. Encapsulation of an astaxanthin-containing lipid extract from shrimp waste by complex coacervation using a novel gelatin-cashew gum complex. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 155–162, 2016.
- GOUIN, S. Micro- encapsulation : industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, p. 330–347, 2004.
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A method for pomegranate seed application in food industries: Seed oil encapsulation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 639–652, 2012.
- GROLLIER, J.F.; PLESSIS, S. Use os coffee bean oil as a sun filter. L'oreal. Patent 4793990. US. 17 jan. 1988.
- GUNSTONE, F. **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses**. 2nd. ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2011.
- GURAK, P.D.; SANTANA, I.; ROCHA-LEAO, M. H.; FREITAS, S. P.; CABRAL, L. M. C. **Grapes: Cultivation, Varieties and Nutritional Uses**. [s.l.] Nova Science Publishers, 2012.
- HEČIMOVIĆ, I., BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A., HORŽIĆ, D. Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 991–1000, 2011.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 4 edição, 2008.

ICCO. **Cocoa Annual Report**. Disponível em: <[http://nbcgib.uesc.br/cicacau/cicacau\\_noticia.php?id=511](http://nbcgib.uesc.br/cicacau/cicacau_noticia.php?id=511)>. Acesso em: 29 maio. 2018.

ICO, I. C. O. **Historical Data on the Global Coffee Trade**. Disponível em: <[http://www.ico.org/new\\_historical.asp](http://www.ico.org/new_historical.asp)>. Acesso em: 18 mar. 2020.

ILLY, A.; IILY, E.; MACREE, R.; PETRASCO, M.; VIANI, R. **Espresso Coffee: The Chemistry of Quality**. New York: Academic Press, 1995.

IMARC GROUP. **Instant Coffee Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2018-2023**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.imarcgroup.com/instant-coffee-processing-plant>>.

INTERNATIONAL COMUNICAFFE. **Global instant coffee market to grow at a Cagr of almost 5% in 2018-2022**. Disponível em: <<https://www.comunicaffe.com/global-instant-coffee-market/>>. Acesso em: 27 maio. 2018.

JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E., BHANDARI, B., HE, Y. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International**, v. 41, n. 2, p. 172–183, 2008.

JONES, P.J.; JEW, S. Functional food development: concept to reality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, p. 387–390, 2007.

JYOTHI SRI, S.; SEETHADEVI, A.; SURIA PRABHA, K.; MUTHUPRASANNA, P.; PAVITRA, P. Microencapsulation: A review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 3, n. 1, p. 509–531, 2012.

KAUFMANN, H. P.; HAMSAGAR, R. S. The lipids of the coffee seeds. **Fette Seifen Anstrichmittel**. Berlim: v.64, n.3, p.206-213,1962.

KAUSHIK, P., DOWLING, K., BARROW, C. J., ADHIKARI, B. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods. **Journal of Functional Foods**, v. 19, p. 868–881, 2015.

KIPLE, Kenneth F.; ORNELAS, Kriemhild Coneè. **The CAMBRIDGE WORLD HISTORY of FOOD**. Cambridge: Cambridge University Press, 2 ed, 2000.

- KOH, E.; HONG, K. H. Preparation and properties of wool fabrics dyed with spent coffee ground extract. **Textile Research Journal**, p. 1–7, 2017.
- KRAGER, B.L.; SNYDER, L.R.; HORWORTH, C., “Introducton to Separation Science”, John Wiley, 1973.
- LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de café. B. CEPPA. Curitiba: v.19, n. 2, jul./dez. 2001.
- LAI, W.T., NICHOLAS M.H., LIM, S.S., HEE, Y.Y., SIM, B.I., LAU, K.Y., LAI, O. M. A review: Modified agricultural by-products for the development and fortification of food products and nutraceuticals. **Trends in Food Science and Technology**, v. 59, p. 148–160, 2017.
- LARANJA, A. T.; BICUDO, H. E. M. de C. O uso da cafeína e da borra do café no controle de *Aedes aegypti*. In: 47º Congresso Nacional de Genética. Anais... Águas de Lindóia, 2001.
- LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. Sensory evaluation of food: principles and practices. New York: Springer, 2nd edition, p.596, 2010.
- LEITE, S.; TEIXEIRA, L.; SARTORI, M.; GARCIA, G.; FILHO, T. A compostagem como alternativa para aproveitamento da borra de café. **Enciclopédia Biosfera**. Goiânia: v.7, n.13, p.1068-1075, 2011.
- MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, 41, 1–21, 2006.
- MASON, H.S. Reactions between quinones and proteins. *Nature*, v.175, p.771-772, 1955.
- MAYER, F.; CZERNY, M.; GROSCH, W. Sensory study of the character impact aroma compounds of a coffee beverage. **European Food Research and Technology**, v. 211, n. 4, p. 272–276, 2000.
- MONDELLO, L., COSTA, R., TRANCHIDA, P. Q., DUGO, P., LO PRESTI, M., FESTA, S., FAZIO, A., DUGO, G. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, 2005.



MOON, J. K.; SHIBAMOTO, T. Formation of volatile chemicals from thermal degradation of less volatile coffee components: Quinic acid, caffeic acid, and chlorogenic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 5465–5470, 2010.

MOUSSAOUI, K. A.; VARELA, P. Exploring consumer product profiling techniques and their linkage to a quantitative descriptive analysis. **Food Quality and Preference**, v. 21, n. 8, p. 1088–1099, 2010.

NANDIYANTO, A. B. D.; OKUYAMA, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 1, p. 1–19, 2011.

NELSON, K. A.; LABUZA, T. P. Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. **Journal of Food Engineering**, v. 22, n. 1–4, p. 271–289, 1994.

NESTLÉ. **Celebrating 75 years of the Nestlé brand that invented instant coffee**. Disponível em: <<https://www.nestle.com/aboutus/history/nestle-company-history/nescafe-75-years>>. Acesso em: 27 maio. 2018.

NOSARI, A. B. F. L., LIMA, J. F., SERRA, O. A., FREITAS, L.A.P.. Improved green coffee oil antioxidant activity for cosmetical purpose by spray drying microencapsulation. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 25, n. 3, p. 307–311, 2015.

ORIOLO, M., REGAZZONI, L., SALIGARI, F., MARINELLO, C., ROSSONI, G., ALDINI, G., CARINI, M. Coffee silver skins as a source of polyphenols: high resolution mass spectrometric profiling of components and antioxidant activity. **Journal of Functional Foods**, v. 20, p. 472–485, 2016.

PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds : Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463–469, 2017.

PAULA, R.C.M., SOARES, A.G., FREITAS, S. . Volatile Compounds in Passion Fruit Seed Oil (Passiflora setácea BRS Pérola do Cerrado and Passiflora alata BRS Doce Mel). **Chemical Engineering Transactions**, v. 44, p. 103–108, 2015.

PREMAVALLI, K. S.; SWAMY, Y. S. Taste of Foods. In: LYNCH, E. J.; PETROV, A. P. The Sense of Taste. Nova, 2012.

PUJOL, D., LIU, C., GOMINHO, J., OLIVELLA, M. À., FIOL, N., VILLAESCUSA, I., PEREIRA, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 423–429, 2013.

RAVINDRANATH, R., YOUSUF ALI KHAN, R., OBY REDDY, T. THIRUMALA RAO, S.D., REDDY, B.R. Composition and characteristics of indian coffee bean, spent ground and oil. **Journal of the Science Food and Agriculture**. v. 23, p.307-310, 1972.

RAZMKHAH, S., TAN, C.P., LONG, K., NYAM, K.L. Quality Changes and Antioxidant Properties of Microencapsulated Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Seed Oil during Accelerated Storage. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 12, p. 1859–1867, 2013.

REIS, A. S., DIEDRICH, C., MOURA, C., PEREIRA, D., ALMEIDA, J.F., SILVA, LL.D., PIATA-OVIEDO, M.S.V., TAVARES, R.A.W., CARPES, S.T. Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 306–313, 2017.

ROSENBERG, M.; SHEU, T. Y. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. **International Dairy Journal**, v. 6, n. 3, p. 273–284, 1996.

RUTZ, J. K., BORGES, C. D., ZAMBIAZI, R.C., CRIZEL-CARDOZO, M.M., KUCK, L. S., NOREÑA, C. P.Z. Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems. **Food Chemistry**, v. 220, p. 59–66, 2017.

SCHWARZBACH, J. Aspectos de segurança relacionados ao hexano na extração de óleos vegetais. **Óleos e Grãos**. São Paulo: Aspen. p.27-34, mar/abr. 1997.

SHAMAEI, S., SEIIEDLOU, S.S., AGHBASHLO, M., TSOTSAS, E., KHARAGHANI, A. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 39, p. 101–112, 2017.

SILVA, F. S. DA. Obtenção De Fibra De Carbono a Partir Da Lignina Do Bagaço De Cana-De-Açúcar. **Dissertação de Mestrado na Universidade Federal do Rio de Janeiro- Escola de Química**, p. 112, 2014.

SILVA, M. A., SILVA, M. A., NEBRA, S. A., MACHADO SILVA, M. J., SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5–6, p. 457–467, 1998.

SILVA, V. M., VIEIRA, G. S., HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. **Food Research International**, v. 61, p. 132–143, 2014.

SILVA-JAMES, N. K.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. Blending of pressed vegetable oils from pomegranate seeds and soybean to increase functional lipids consume. **Journal of Analytical & Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 3, p. 268–269, 2018.

SUN-WATERHOUSE, D.; WANG, W.; WATERHOUSE, G. I. N. Canola Oil Encapsulated by Alginate and Its Combinations with Starches of Low and High Amylose Content: Effect of Quercetin on Oil Stability. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 8, p. 2159–2177, 2014.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S. M.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v. 28, n. 11, p. 24-34, 1974.

STONE, H.; SIDEL, J. Sensory evaluation practices, 3rd edition, New York: Academic Press, 2004.

TALBOT, J. M. The Struggle For Control Of A Commodity Chain: Instant coffee from Latin America. **Latin American Research Review**, v. 32, n. 2, p. 117–135, 1997.

TULUCKU, F. A comparative study on fatty acid composition of black cumin obtained from different regions of Turkey, Iran and Syria. **African Journal of Agricultural Research**, v., p. 892–895, 2011.

UCEDA, M.; JIMÉNEZ, A.; BELTRÁN, G., Trends in olive oil production: olive oil extraction and quality. **Olive oil extraction and quality**. Instituto Andaluz de Investigación y Formación Agraria, Pesquera, Alimentaria y de La Producción Ecológica, Jaén. Espanha, 2005.

UTOMO, H.D.; HUNTER, K.A. Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents. **Environment Technology**. v. 27, p.25-32, 2006.

- VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. **Drying Technology**, v. 24, n. 8, p. 983–992, 2006.
- VARELA, P.; ARES, G. Sensory profiling, the blurred line between sensory and consumer science. A review of novel methods for product characterization. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 893–908, 2012.
- VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Inf. Econ.** v.24, p.9-16, 2006.
- WAGEMAKER, T. A. L., CARVALHO, C.R.L., MAIA, N.B., BAGGIO, S.R., GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469–473, 2011.
- WAGEMAKER, T. A. L., FERNANDES A. S., CAMPOS, P. M., RODRIGUES, L. M., RIJO, P. Evaluation of antioxidant and antimicrobial activities of green coffee oil in cosmetic formulations. **Journal Biomedical and Biopharmaceutical Research**, v. 2, n. 9, p. 207–2014, 2018.
- WHITCOMBE, M. J.; PARKER, R.; RING, S. G. Oxygen solubility and permeability of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 8, p. 1523–1527, 2005.
- YEN, W.J., WANG, B.S., CHANG, L.W., DUH, P.D. Antioxidant properties of roasted coffee residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 7, p. 2658–2663, 2005.
- ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, v. 34, p. 49–56, 2012.

## **CAPÍTULO 2**

### ***TENDÊNCIAS MUNDIAIS DE GERAÇÃO DE CONHECIMENTO E PROPRIEDADE INTELECTUAL SOBRE O MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS COM DESTAQUE PARA O ÓLEO DE CAFÉ***

Autores: Julio Page, Carolina Viegas, Lilia Calheiros e Suely Pereira Freitas

Tendências mundiais de geração de conhecimento e propriedade intelectual sobre o microencapsulamento de óleos vegetais com destaque para o óleo de café

## RESUMO

Os óleos vegetais e seus componentes são, historicamente, utilizados pelas indústrias de alimentos, têxtil, cosmética e farmacêutica devido, principalmente, a presença de substâncias com potencial bioativo e sensorial. Os óleos vegetais e, dentre eles o óleo de café são susceptíveis à oxidação, o que reduz sua qualidade e tempo de prateleira. Uma das formas de preservar os principais componentes dos óleos vegetais é por meio de seu microencapsulamento. O objetivo deste trabalho foi identificar as principais tendências internacionais no microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café por meio de patentes depositadas em bases de dados nacionais e internacionais, além de artigos científicos publicados. Foram utilizadas as seguintes combinações de palavras-chave no campo tópico das bases consultadas: (i) “microencapsulation” AND “vegetable oil”; (ii) “microencapsulation” AND “vegetable oil” AND “spray drying”; (iii) “vegetable oil” AND “spray drying”, (iv) “microencapsulation” AND “coffee oil”, (v) “coffee oil” AND “spray drying” e (vi) “microencapsulation” AND “coffee oil” AND “spray drying”. Nos trabalhos analisados, os óleos microencapsulados foram destinados, principalmente, a alimentação (humana e animal), indústria farmacêutica, preservação de compostos bioativos, cosmética e polímeros. Apesar de ser o maior produtor e maior exportador de café no mundo, o Brasil não apresentou tecnologia no quesito concessão de patentes mas apresenta-se como o líder na publicação de artigos científicos relacionados ao uso microencapsulamento para preservação de alimentos/óleos.

Palavras chave: propriedade intelectual. microencapsulamento. óleo de café

Worldwide trends in knowledge generation and intellectual property of microencapsulation of vegetable oils, especially coffee oil

## ABSTRACT

Vegetable oils and their components have historically been used by the food, textile, cosmetic and pharmaceutical industries, mainly due to the presence of substances with bioactive and sensory potential. Vegetable oils and, among them, coffee oil are susceptible to oxidation, which reduces their quality and shelf life. One of the ways of preserving the main components of vegetable oils is through their microencapsulation. This work aimed at identify the main international trends in the microencapsulation of vegetable oils, in particular coffee oil. The following keyword combinations were applied in the topic field of the consulted databases: (i) “microencapsulation” AND “vegetable oil”; (ii) “microencapsulation” AND “vegetable oil” AND “spray drying”; (iii) "vegetable oil" AND "spray drying", (iv) "microencapsulation" AND "coffee oil", (v) "coffee oil" AND "spray drying" and (vi) "microencapsulation" AND "coffee oil" AND “spray drying”. In the analyzed works, the microencapsulated oils were mainly intended for food (human and animal), pharmaceutical industry, preservation of bioactive compounds, cosmetics and polymers. Despite being the largest producer and largest exporter of coffee in the world, Brazil has no presented technology in the issue of patents but is the leader in the publication of scientific articles related to the use of microencapsulation for food / oil preservation.

Keywords: intellectual property. microencapsulation. coffee oil

Área Tecnológica: engenharia de alimentos, produtos naturais, gestão tecnológica

## INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais e seus componentes são, historicamente, utilizados pelas indústrias de alimentos, têxtil, cosmética e farmacêutica devido, principalmente, a presença de substâncias com potencial bioativo. Por se tratar de ingredientes naturais, estas matérias-primas são cada vez mais aplicadas na geração de novos produtos que atendem ao apelo de sustentabilidade, contribuindo para o fortalecimento da cadeia produtiva. Óleos, azeites e gorduras são substâncias de origem vegetal ou animal, que consistem predominantemente em misturas de ésteres, oriundos da mistura de ácidos graxos com a glicerina, denominados triacilgliceróis encontrados na soja, canola, palma, mamona, linhaça, café e entre outros (GUNSTONE, 2002). Os lipídeos são tipicamente compostos por triacilgliceróis, glicolipídeos, fosfolipídeos, lipoproteínas e ácidos graxos contendo entre 12 e 22 carbonos, podendo ser uma mistura de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados que apresentam inúmeros benefícios para a saúde (LEHNINGER, 2014). Devido aos perfis de compostos voláteis identificados na fração lipídica do óleo de café torrado, este se mostra potencialmente aplicável na indústria de alimentos como realçador de sabor devido ao seu aroma agradável e pronunciado (ARRUDA et al., 2012; MONDELLO et al., 2005; PAGE et al., 2017). A fração lipídica do café apresenta em geral 75 % de triglicerídeos, 1 % de ácidos graxos livres e até 19 % de material insaponificável, sendo esta última composta principalmente por ésteres terpênicos, tocoferóis e esteróis, além de ceras e lipídeos polares (NIKOLOVA-DAMYANOVA et al., 1998). Os principais ácidos graxos descritos por Folstar et al., (1985) para óleo de café da espécie *C. arabica* são: ácido mirístico (0,2 %) ácido palmítico (35,2 a 36,7 %), ácido esteárico (7,2 a 9,7 %), ácido oleico (9,5 a 11,9 %), ácido linoleico (41,2 a 42,6 %), ácido linolênico (1,3 a 2,7%) e ácido araquidônico (0,3 a 1,5 %).

A maioria dos óleos comestíveis é instável quimicamente, susceptível à degradação oxidativa, especialmente quando expostos a oxigênio, luminosidade, além de variações de umidade e temperatura (GOULA & ADAMOPOULOS, 2012). Esta degradação oxidativa resulta em perda de qualidade nutricional, alteração de propriedades sensoriais e redução do tempo de prateleira. Uma vez que a aplicação direta dos óleos vegetais na formulação de produtos é um desafio devido ao propósito de preservação dos compostos bioativos, as indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica estão buscando soluções tecnológicas para alcançar uma forma de preservar estes compostos, assegurando ao mesmo tempo um impacto mínimo sobre as propriedades organolépticas e qualitativas dos produtos finais (ĐORĐEVIĆ et al., 2014).

O microencapsulamento é uma técnica robusta que permite a proteção de uma ampla gama de materiais de interesse bioativo e sensorial pela incorporação em uma matriz protetora (FRASCARELI et al., 2012). Nesse sentido, a técnica de microencapsulamento de óleos vem sendo bastante utilizada para evitar a perda de compostos voláteis, bem como a degradação dos lipídeos e as interações indesejadas com outros ingredientes. Nas últimas décadas, diversos grupos de pesquisa em todo o mundo vêm estudando o microencapsulamento, de diferentes óleos como canela (VAIDYA et al., 2006), hortelã (BARANAUSKIENĖ et al., 2007), girassol (AHN et al., 2008), abacate (BAE; LEE, 2008), romã (ĐORĐEVIĆ, et.al. 2017), canola (SUN-WATERHOUSE et al., 2014) e café (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014 ; GETACHEW e CHUN, 2016).

O processo de microencapsulamento resulta em micropartículas formadas pelo óleo (núcleo) envolto pelo material de parede (encapsulante). Esta tecnologia não somente evita perdas e alterações químicas durante a produção e estocagem do alimento, como também resulta em um ingrediente versátil em forma de pó e com novas propriedades (FRASCARELI et al., 2012).

As principais vantagens da aplicação do óleo microencapsulado em alimentos são o manuseio e incorporação mais fáceis se comparado ao óleo *in natura*, além da possibilidade de liberação controlada dos ingredientes do núcleo durante o consumo ( ADAMIEC e KALEMBA, 2006). Um importante desafio é encontrar um encapsulante adequado ao tipo de óleo usado, considerando as características emulsificantes, a capacidade de formação do filme da micropartícula, etc. Diversos tipos de compostos como biopolímeros e nanopartículas, naturais ou não, vêm sendo amplamente utilizados como materiais de parede em processos de microencapsulamento de óleos vegetais (BARANAUSKIENÉ et al., 2007; FREIBERGER et al., 2015).

De acordo com Borschiver et al., (2014) a inovação é primordial para a sobrevivência das empresas, devendo ser considerada no processo de tomada de decisões. Os estudos prospectivos contribuem para a avaliação das principais tendências globais, mapeando desenvolvimentos científicos e tecnológicos capazes de influenciar, de forma significativa, uma indústria, a economia ou a sociedade como um todo (MAYERHOFF, 2008).

O objetivo deste trabalho foi identificar as principais tendências internacionais no microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café por meio de uma análise de patentes depositadas em escritórios nacionais e internacionais e artigos científicos publicados.

## METODOLOGIA

A metodologia aplicada para alcançar os objetivos deste trabalho foi conduzida por meio da análise do depósito de patentes, de artigos científicos e dos atores (empresas, centros de pesquisa e universidades) participantes do processo. A análise de patentes é utilizada para avaliação do impacto que um tema proporciona na inovação tecnológica para um intervalo de tempo estabelecido (BORSCHIVER et al., 2014). A análise de documentos de patentes depositadas, associada à inovação tecnológica foi realizada por meio de registros coletados nas bases de dados *Derwent Innovation Index*<sup>®</sup> (*Clarivate Analytics - Web of Knowledge*, 2019), no período de 1963 a maio de 2019 e na base do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI), via sítio *on line* específico. Para a pesquisa dos artigos científicos, utilizou-se a plataforma *Scopus*, ferramenta de navegação que inclui a maior coleção mundial multidisciplinar de resumos, referências e índices da literatura científica e técnica (SCOPEL et al., 2013), sendo estabelecidos os últimos sete anos (janeiro 2012 a maio 2019) como período de levantamento da evolução da produção científica.

Para elaborar este levantamento, foram utilizadas, tanto para a busca e patentes quanto para a busca de artigos científicos, as seguintes combinações de palavras-chave: (i) “microencapsulation” AND “vegetable oil”; (ii) “microencapsulation” AND “vegetable oil” AND “spray drying”; (iii) “vegetable oil” AND “spray drying”, (iv) “microencapsulation” AND “coffee oil”, (v) “coffee oil” AND “spray drying” and (vi) “microencapsulation” AND “coffee oil” AND “spray drying”. Os termos em inglês foram utilizados para as bases internacionais, enquanto os termos em português foram utilizados para busca de documentos na base nacional do INPI. Foram considerados válidos os documentos que apresentaram esses termos no título e/ou no resumo.

O tratamento bibliométrico foi realizado em maio de 2019 com o auxílio do *software Microsoft Excel* (versão 2010) para análise dos dados de acordo como ano de depósito, depositantes (empresas, instituições ou pessoas físicas), países de origem e classificações da WIPO (*World International Property*), para a análise de patentes. Na pesquisa dos artigos científicos foram considerados ano de publicação, países de origem e atores (universidades ou centros de pesquisa). Para ambos os tipos de análise (patentes e artigos), o tema principal abordado na publicação também foi avaliado ( SHIA et al., 2017). Ainda, este trabalho não considerou o período de sigilo de dezoito meses das patentes.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

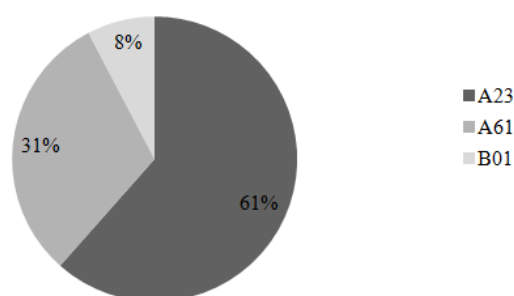
### Propriedade Intelectual

Após as buscas realizadas na base de dados *Derwent Innovations Index*, 721 patentes foram relacionadas com as palavras-chave aplicadas. Após uma análise criteriosa, apenas treze patentes apresentaram correlação com o tema microencapsulamento de óleo vegetais. A primeira etapa realizada foi a de organização dos pedidos de patentes por Classificação Internacional. Essa organização se deve ao fato de que este trabalho não tem como objetivo a seleção de uma tecnologia específica, mas dos pedidos de patente que estejam envolvidos com o tema de “microencapsulamento de óleos vegetais”.

A Figura 1 ilustra as porcentagens das patentes analisadas por códigos de classificação internacional, levando-se em consideração apenas a primeira letra (seção) e dezena (classe). Esta divisão seguiu o disposto na Classificação Internacional de Patentes (*International Patent Classification – IPC*), conforme estabelecida no Acordo de Estrasburgo, em 1971, com última atualização em 2012.

Essa pesquisa revelou que 61 % das patentes estão classificadas como A23 dos documentos analisados inseridos na área de produtos alimentícios e seu beneficiamento; café, chás e sua manufatura; tratamento físico e conservação. A segunda classe com maior número de depósitos foi a classe A61 (preparações para produtos farmacêuticos) com 31 % das patentes pesquisadas, reforçando a aplicação de matérias-primas com propriedades sensoriais e bioativas nas indústrias de alimentos e de cosméticos. O terceiro código de classificação internacional mais expressivo foi o B01 (processos químicos ou físicos, p. ex. catálise, química coloidal; aparelhos pertinentes aos mesmos) com apenas uma (01) patente pertencente a este grupo representando 8 % de relevância.

**Figura 1.** Distribuição dos códigos de CIP.



**Fonte:** Autoria própria (2019).

Dentre os principais óleos encapsulados destacam-se o de girassol, palma, abacate, soja, gergelim, amendoim, arroz, milho, linhaça, cártamo, colza, amêndoa, noz, avelã, coco e azeite de oliva. As patentes que utilizaram o óleo de café como material de núcleo representam apenas 6,6 % dos documentos analisados.

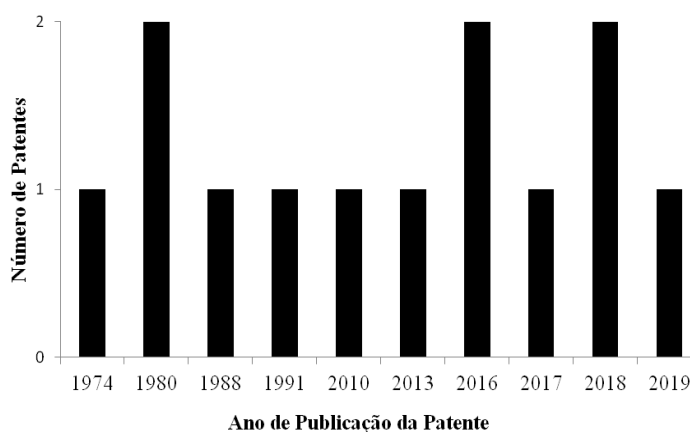
Os principais materiais de parede encontrados foram caseinato de sódio, cálcio, albumina, lactalbumina, iactoglobulina, gelatina, soja e tapioca. Os agentes emulsionantes como a goma xantana, goma antártica e carragenina, amido de milho, mandioca, batata e trigo merecem destaque.

O *spray-drying* destaca-se como a técnica mais utilizada para o microencapsulamento da mistura óleo, material encapsulante com propriedades emulsificantes, em meio aquoso.

A formação de uma emulsão estável na mistura do óleo com material de parede em meio aquoso é decisivo para garantir a eficiência do microencapsulamento. Por se tratar de meios com polaridades opostas (óleo apolar e meio aquoso polar), uma emulsão estável irá permitir a formação de micropartículas homogêneas quando a mistura for distribuída na forma de gotículas no interior do *spray dryer* no processo de secagem. Partículas oriundas de emulsões de baixa estabilidade são mais propícias a apresentar ranhuras na superfície e, portanto são mais susceptíveis à difusão de oxigênio para o núcleo, atingindo o óleo e promovendo sua oxidação (REINECCIUS;YAN, 2015).

A Figura 2 mostra a evolução temporal no depósito de patentes relacionadas à preservação de óleos vegetais onde é possível perceber que o interesse por parte dos depositantes mostrou um crescimento no período de 2016 a 2019, sendo os anos de 2016 e 2018 os que apresentaram uma maior concentração de patentes. Os números de 2018 e 2019 ainda podem aumentar, devido ao período de sigilo.

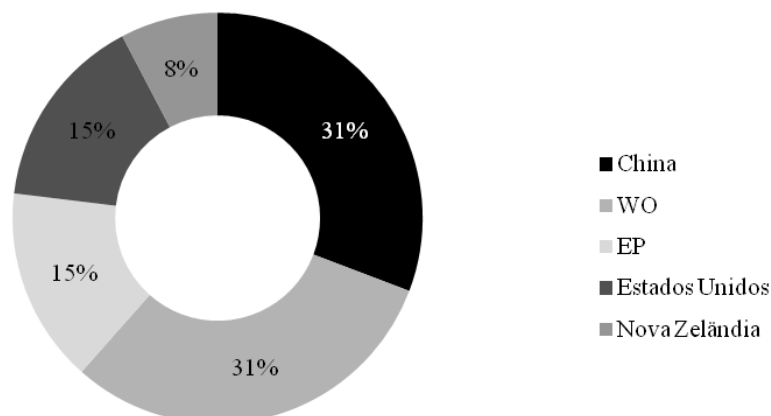
**Figura 2.** Evolução do número de patentes depositadas referentes à inovação tecnológica aplicada à preservação de óleos vegetais por meio de microencapsulamento entre 1974 e 2019.



**Fonte:** Autoria própria

Com relação à origem das patentes concedidas, de modo a identificar os países que mais direcionaram esforços quanto à aplicação das técnicas de preservação de óleos vegetais por meio do microencapsulamento (Figura 3), a China foi o país líder, com cerca de 45 % dos documentos analisados e todas as patentes deste país foram depositadas entre 2010 e 2016. Esta participação relevante pode ser justificada pelo protagonismo da China na economia mundial nos últimos anos, o que perpassa por um processo de forte investimento em ciência e tecnologia (SHIA, 2017). O Brasil não apresentou nenhuma patente depositada com os temas da pesquisa.

**Figura 3.** Origem das patentes concedidas.



**Fonte:** autoria própria.

Nota: EP: *European Patent Office* com / WO: *World Intellectual Property Organization*

A participação expressiva da iniciativa privada, como detentora de depósito, mostra que o tema pesquisado apresenta grande relevância, visto as perspectivas de potencial de exploração comercial. Das 13 patentes selecionadas apenas uma foi depositada por uma universidade, a *South China University of Technology*. A empresa de origem australiana CLOVER CORP LTD. se destacou com dois pedidos depositados nos anos de 2013 e 2017. Ambas as patentes estão relacionadas com a técnica de microencapsulamento para preservação de óleos e bioativos para formulação de produtos estáveis destinados ao consumo humano e animal, bem como na formulação de suplementos alimentares e produtos farmacêuticos.

De acordo com o protocolo depositado por PATCH et. al (2013) a formulação de alimentos funcionais compreende uma mistura de componentes de proteína (caseína, soja, soro de leite, gelatina, ovo, albumina, proteínas de algas, leveduras ou fontes fúngicas), lípidos, (incluindo gorduras, ceras e esteróis, constituídos por óleo vegetal, óleo de peixe e / ou gorduras animais) e carboidratos consistindo em monossacarídeo, dissacarídeo, trissacarídeo, oligossacarídeo, maltodextrinas, maltodextrinas resistentes, amido, materiais derivados do amido, xarope de glicose, sólidos de xarope de glicose ou mel. Também são adicionados compostos solúveis em óleo como as vitaminas A, D, E, K, tocoferóis e betacaroteno como substâncias bioativas.

De acordo com o mesmo protocolo, o microencapsulamento dos óleos vegetais retarda a degradação dos compostos bioativos, bem como protege os ácidos graxos insaturados frente à oxidação, prolongando assim o tempo de consumo mantendo as propriedades de interesse do mesmo. As micropartículas à base de proteínas possuem uma forte capacidade de proteger o óleo contra a oxidação e torná-las adequadas para uso em sistemas alimentares líquidos/semilíquidos. Entretanto, se o interesse no microencapsulamento do óleo estiver relacionado aos compostos voláteis responsáveis pelo aroma, além das perdas por evaporação durante o processo de secagem, é possível que estas ocorram por reação com o próprio material de parede. Compostos voláteis são, em sua maioria, mais reativos (baixa estabilidade) bem como as proteínas devido à variedade de grupos funcionais que possuem como os próprios grupos amino. Neste caso, este pode ser um fator limitante na escolha do material de parede de base protéica para o microencapsulamento de substâncias características de aroma (REINECCIUS & YAN, 2015).

De acordo com o protocolo depositado por Wang et. al. (2017), o microencapsulamento auxilia na preservação de óleos que contenham ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa, como os ácidos eicosapentaenóico, docosapentaenóico, alfa-linolênico, linoléico, gama-linolênico, estearidônico e linoléico conjugado. Uma vez que o óleo de café possui uma grande variedade de

compostos voláteis e fenólicos e que, por conseguinte, apresentam, elevada capacidade antioxidante, a tecnologia de microencapsulamento apresenta-se como uma estratégia viável para preservação dessas moléculas, conforme o descrito no protocolo depositado por PATCH et. al. (2013).

O Brasil não apresentou nenhuma patente depositada no período analisado na busca realizada na plataforma do INPI entre abril e maio de 2019 por meio das mesmas combinações de palavra-chave apresentadas na metodologia. A Ciência e Tecnologia de Alimentos destaca-se como a principal grande área de conhecimento das patentes analisadas com diferentes aplicações do óleo microencapsulado como os destinados à alimentação (humana e animal), indústria farmacêutica, preservação de compostos bioativos, cosmética e polímeros.

Muitas patentes têm como objetivo principal a preservação da estabilidade dos materiais ativos durante o processamento de alimentos. Visto a instabilidade oxidativa dos óleos vegetais, o protocolo de LUO et. al. (2018) descreve o método de preparação destes óleos em forma de pó com o objetivo de aumentar a vida útil dos alimentos a partir do microencapsulamento. Após o processo, obteve-se um aumento na estabilidade de armazenamento com redução de 34 % da oxidação do produto comparado ao óleo vegetal *in natura*. Dentre os óleos descritos nessa patente estão incluídos alguns óleos vegetais comestíveis como o de camélia, soja, milho, gergelim, amendoim e colza. Os agentes encapsulantes empregados foram amido de milho, trigo, tapioca, batata e batata-doce.

Apenas uma patente foi relatada utilizando o microencapsulamento do óleo de café, com finalidade de uso em produtos para cuidados pessoais e alimentos (CANHAM et. al. 2010). Já a patente depositada por Zeller et. al. (1987) apresentou a utilização de óleos vegetais microencapsulados (p.ex.: óleo de mamona e óleo de jojoba) com foco em aplicações cosméticas (emoliente) com espessantes poliméricos e encapsulados por um invólucro polimérico.

Materiais poliméricos solúveis em óleos permitem formar, no microencapsulamento, estruturas de maior tamanho com a preservação dos compostos presentes nos óleos vegetais e também contribuem com a aderência do óleo na pele. De acordo com o registro de Hernandez & Rivera (2019) o microencapsulamento dos óleos e proteínas vegetais é destinado para diversos setores da indústria. Outros usos dos óleos vegetais puderam ser observados nesses trabalhos, como os destinados para suplementação animal conforme os descritos nas patentes de protocolos US4217370 e US4216234, ambas de Rawlings & Procter (1980) desenvolvidas pela BLUE WING CORP.

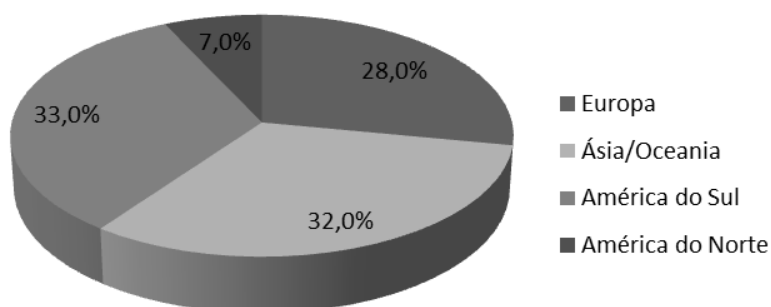
Esta prospecção tecnológica apresentou o cenário de patentes aplicadas ao microencapsulamento de óleos vegetais com diferentes finalidades. O Brasil, apesar de ser um grande produtor de óleos vegetais, não se destaca entre os depositantes. Mesmo sendo o maior produtor de café do mundo, houve apenas um depósito sobre o óleo de café na pesquisa realizada. Este fato aponta para a necessidade de maiores investimentos em inovação por parte das universidades e órgãos de fomento a pesquisa quanto ao desenvolvimento de invenções patenteáveis correlacionadas com o tema. Destacando os atores deste processo, a empresa de origem australiana CLOVER CORP LTD teve dois pedidos depositados no ano de 2013 e de 2017. A *South China University of Technology* foi o único centro acadêmico com patente depositada.

## Produção Científica

Considerando a quantidade de artigos por ano, observou-se um crescimento acentuado do número de publicações nos anos de 2015 e 2016, com média de trinta e dois documentos em cada ano, provenientes predominantemente de universidades e instituições de pesquisa brasileiras e estrangeiras. A quantidade de artigos científicos (157), obtidos com as mesmas combinações de palavras-chave, é consideravelmente superior quando comparada ao número de treze patentes depositadas.

Como apresentado na Figura 4, as pesquisas científicas sobre microencapsulamento apresentam um perfil regional de equilíbrio entre os países da América do Sul, Europa e Ásia/Oceania com uma contribuição em torno de 30 % de cada um desses blocos de países nas publicações reportadas entre janeiro de 2012 e março de 2019. O Brasil foi o grande promotor das divulgações científicas com um total de 36 artigos publicados nesse período, seguido da Índia (17), França (11) e Argentina, com 10 publicações. A China, país líder no depósito de patentes (46 %), apresentou a publicação de onze artigos científicos, mesmo número de publicações da França.

**Figura 4.** Distribuição de artigos científicos por continente.



**Fonte:** autoria própria.

Dentre os assuntos predominantes abordados pela literatura, destacam-se artigos sobre propriedades estruturais das micropartículas, materiais de parede e características de microencapsulamento de óleos vegetais diversos por *spray drying*, o microencapsulamento de óleo de café com treze artigos, além de *reviews* sobre microencapsulamento, com dez trabalhos.

Salienta-se que, a partir da busca das palavras-chave aplicadas neste estudo, diversos artigos científicos e patentes abordavam as tecnologias de preservação de alimento por diferentes métodos de secagem: liofilização, secagem por convecção, etc. Como tais estudos e tecnologias não tratavam diretamente sobre *spray drying* e microencapsulamento, não foram incluídos nesta discussão. Entretanto, destaca-se que o panorama da indústria de alimentos, potencialmente, apresenta pesquisa e desenvolvimento tecnológico na busca da preservação de alimentos e resíduos, de forma a promover uma gestão agroindustrial eficiente e ambientalmente satisfatória.

### Atores do processo – Produção científica

As universidades que mais publicaram artigos sobre o tema em questão foram a Unicamp (Brasil) e a *Toulouse University* (França) com sete publicações cada. O departamento de Engenharia de Alimentos da Unicamp estudou o microencapsulamento de óleo de café torrado e café verde em quatro artigos. Um dos artigos publicados pela Unicamp teve como objetivo avaliar a influência das condições do processo de microencapsulamento do óleo de café torrado por *spray drying* utilizando goma arábica como material encapsulante. Os pesquisadores concluíram que a eficiência de encapsulamento do óleo de café é negativamente influenciada com o aumento da concentração de óleo e com o aumento da temperatura de ar de entrada do secador (*spray dryer*). Por outro lado, a eficiência é aumentada com a quantidade de sólidos, que pode ser relacionada com a viscosidade da emulsão que é um fator muito importante na eficiência do microencapsulamento de óleos (FRASCARELI et al., 2012).

O mesmo grupo de pesquisadores do departamento de engenharia de alimentos da Unicamp realizou o microencapsulamento do óleo de café com a combinação de i) goma arábica, ii) proteína de soro de leite e iii) mistura de maltodextrina com proteína de soro de leite como materiais de parede. Por meio de isoterma de sorção, os pesquisadores concluíram que o óleo de café microencapsulado com goma arábica foi o que apresentou maior teor de absorção de água. Nesse caso, quanto menor a absorção de água, melhor o efeito do microencapsulamento e menor a chance do núcleo microencapsulado (no caso o óleo de café) em sofrer oxidação.

Os autores reportaram que o óleo microencapsulado com a combinação de maltodextrina e proteína de soro de leite apresentou maior eficiência, contribuindo com maior estabilidade à oxidação e, conseqüentemente, maior tempo de prateleira do óleo de café e suas propriedades sensoriais e bioativas de interesse (FRASCARELI et al., 2012). Nos artigos da Unicamp que abordaram o microencapsulamento de café verde, os pesquisadores também avaliaram diferentes combinações de materiais de parede e condições de processamento via *spray drying*. A combinação de amido modificado *Hi-cap* com maltodextrina mostrou-se como a mistura mais eficiente de material de parede em relação à estabilidade oxidativa do óleo microencapsulado (CARVALHO et al., 2014; SILVA et al., 2014).

A *Agroindustrial Chemistry Laboratory* da *Toulouse University* publicou três artigos relacionados ao microencapsulamento de óleos vegetais, enquanto o *Laboratory of Agro-Industrial Chemistry*, da mesma universidade, publicou quatro trabalhos entre 2012 e 2014. O destaque foi para este último laboratório que, além de ter publicado um artigo de revisão sobre microencapsulamento de proteínas vegetais em geral, focou em três artigos no estudo das condições operacionais e combinação de materiais encapsulantes para o microencapsulamento de alfa tocoferol obtido de diferentes fontes, como por exemplo da flor de girassol. É importante ressaltar que os pesquisadores realizam testes prévios sobre a estabilidade das emulsões formadas pela mistura do “material a ser encapsulado” + “água” + “encapsulante”, uma vez que emulsões não estáveis resultam, em geral, em baixa eficiência de encapsulamento (NESTERENKO et al., 2012; NESTERENKO, 2013; ALRIC; DURRIEU, 2013).

O centro de pesquisa *Central Institute of Fisheries Technology*, na Índia, destacou-se com cinco publicações sobre microencapsulamento de óleo de peixe, rico em ômega 3. A universidade de Córdoba, na Argentina, teve participação com quatro publicações entre 2014 e 2016 sobre microencapsulamento de óleos vegetais e a *University of Buenos Aires* publicou dois artigos sobre microencapsulamento de óleo de peixe. Por sua vez, a *University of Putra Malaysia* publicou cinco trabalhos na área com diferentes matrizes vegetais. Na China, principal ator no processo de depósito de patentes, nenhum dos onze artigos publicados (entre 2012 e 2019) está relacionado aos depositantes das patentes deste mesmo país.

## CONCLUSÃO

O microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café é vem sendo estudado pelas universidades e centros de pesquisa pelo mundo, no entanto ainda é modesto em relação à geração de propriedade intelectual. A Ciência e Tecnologia de Alimentos destaca-se como a principal área cujas patentes analisadas estão relacionadas. Tais patentes apresentam diferentes aplicações de óleos microencapsulados destinados principalmente a alimentação (humana e animal), indústria farmacêutica, preservação de compostos bioativos, cosmética e polímeros. A China destacou-se como o principal país depositante com protagonismo para empresas privadas como detentoras das patentes depositadas.

As principais classes de códigos de classificação internacional de patentes foram o A23 (Produtos alimentícios e seu beneficiamento; café, chás e sua manufatura; tratamento físico e conservação) com 61 % das patentes analisadas, seguido da classe A61 (Preparações para produtos farmacêuticos) com 30 % das patentes analisadas.

Neste trabalho foram analisados 157 artigos científicos na base de dados *Scopus*. O Brasil se destacou com a publicação de 36 artigos e as universidades com o maior número de publicações foram a brasileira Unicamp, de Campinas-SP e a Universidade de Toulouse, França, ambas com sete publicações no período estudado.

Apesar de ser o maior produtor e maior exportador de café no mundo, o Brasil não apresenta tecnologia no quesito concessão de patentes e, por outro lado, apresenta-se como o líder na publicação de artigos científicos relacionados ao uso microencapsulamento para preservação de alimentos/óleos.

O Brasil é o segundo maior consumidor de café do mundo com destaque no processamento em grande escala de café solúvel. Essa alta industrialização do café solúvel gera uma quantidade expressiva do co-produto que é a borra de café. Como o óleo pode ser obtido tanto do café torrado quanto da borra, é preciso potencializar a capacidade científica brasileira na busca de soluções tecnológicas para a destinação de resíduos agroindustriais, uma vez que este setor apresenta grande protagonismo para a economia do país. Existe uma grande área pouco explorada que visa a aplicação comercial da borra de café para a recuperação de óleos, substâncias características do aroma e compostos bioativos.

A indústria nacional e a comunidade acadêmica devem estar atentas a este setor que tanto influencia na economia brasileira, observando oportunidades de desenvolvimento e evolução constantes, sobretudo na transformação de pesquisas acadêmicas em inovação tecnológica. O microencapsulamento é um tipo de tratamento do óleo vegetal/óleo de café que pode proporcionar um aumento do potencial produtivo e do incentivo à inovação tecnológica na agroindústria, bem como a valorização dos seus resíduos.

## REFERÊNCIAS

- ADAMIEC, J.; KALEMBA, D. Analysis of microencapsulation ability of essential oils during spray drying. **Drying technology**, v. 24, n. 9, p. 1127–1132, 2006.
- AHN, J. H.; KIM, Y.P.; LEE, Y.M.; SEO, E.M.; LEE, K.W.; KIM, H.S. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 98–105, 2008.
- ALSEC ALIMENTOS SECOS SAS. Hernandez, S.G.R.; Rivera, C.D. **Microencapsulated nanoparticles comprise acceptable vegetable oils and proteins, and carriers for pharmaceutical, cosmetic and food line**. WO2019025879-A1, 07 Feb 2019, Disponível em: <<https://apps.whoofknowledge.com>> Acesso em: 10 de maio 2019.
- ARRUDA, N. P.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M.; FREITAS, S. P.; COURI, S.; BIZZO, H. R. Correlação entre precursores e voláteis em café arábica brasileiro processado pelas vias seca, semiúmida e úmida e discriminação através da análise por componentes principais. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2044–2051, 2012.
- BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 8, p. 549–560, 2008.
- BARANAUSKIENĖ, R.; BYLAITÉ, E.; JURATĖ, Ž.; VENSKUTONIS, R. P. Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 3027–3036, 2007.
- BLUE WING CORP. Rawlings, R. M.; Procter, D. **Lipid particles microencapsulated in proteinaceous matter - useful in foodstuffs and animal feed supplements, esp. for ruminants**. US4217370-A, 12 Ago 1980, Disponível em: <<https://apps.whoofknowledge.com>> Acesso em: 10 de maio 2019.
- BLUE WING CORP. Rawlings, R. M.; Procter, D. **Ruminant feed supplement contg. lipid - microencapsulated in albumin derived from blood or whey**. US4216234-A, 05 Ago 1980, Disponível em: <<https://apps.whoofknowledge.com>> Acesso em: 10 de maio 2019.
- BORSCHIVER, S.; COELHO, K. M.; JESUS, A. O. C.; NUNES, S. B. Roadmap tecnológico sisal. In: **International Symposium on Technological Innovation**, 2014, Aracaju.
- CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v.61, p. 236–245, 2014.
- CLOVER CORP LTD; CLOVER CORP. Patch, C. S.; Brown, I. L.; Mossel, B. L. ; Crennan, S. C.; Elliott, G. S.; **Composition, used in e.g. food ingredients and animal feeds, comprises reaction products of mixture comprising aqueous solution of at least one protein e.g. casein and fish oil, and at least one carbohydrate e.g. monosaccharide e.g. glucose**. WO2013067603-A1- 16 Mai 2013, Disponível em: <<https://apps.whoofknowledge.com>> Acesso em: 10 de maio 2019.



CLOVER CORP LTD; CLOVER CORP. Wang, B.; Elliott, G.; Cheng, M. C.T.; Patch, C. S.; Mossel, B. L.; **Production of nutritional formulation comprising fatty acid by providing double emulsion of fatty acid within edible oil stream such as vegetable oil, and mixing double emulsion of fatty acid within edible oil stream with aqueous phase.** WO2017177283-A1, 19 out 2017, Disponível em: <<https://apps.who.int/abstract/record/abstract.html?uid=WO/2017/177283>> Acesso em: 10 de maio. 2019.

ĐORĐEVIĆ, V.; BALANČ, B.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; LEVIĆ, S.; TRIFKOVIĆ, K.; KALUŠEVIĆ, A.; KOSTIĆ, I., KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIĆ, V. Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds. **Food Engineering Reviews**, v.7, n.4, p. 452–490, 2014.

FOLSTAR, P. **Lipids**. Ed.1, London, New York Elsevier Applied Science, 1985.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V. Original article Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1044–1054, 2012.

FREIBERGER, E.; KAUFMANN, K. C.; BONA, E.; HERMES DE ARAUJO, P. H.; SAYER, C.; LEIMANN, F.; GONÇALVES, O. Encapsulation of Roasted Coffee Oil in Biocompatible Nanoparticles. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 64, p.381-389, 2015.

GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, p. 126–134, 2016.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS K. G. A method for pomegranate seed application in food industries: Seed oil encapsulation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 639-652, 2012.

GUNSTONE, F. D.; **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses**. 2. ed. Oxford: Blackwell Publishing/CRC, 2002.

INPI. [Base de dados – Internet]. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual; 2019. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br>>. Acesso em: 12 de maio 2019.

INTRINSIQ MATERIALS GLOBAL LTD; PSIMEDICA LTD. Canham, L.; Loni, A.; Qurrat, S. U. A.; **Consumer care or food composition e.g. toothpaste comprises mesoporous microparticulate material, at least some of pores of which are loaded with ingredient, where loaded mesoporous microparticulate material is encapsulated by capping layer.** WO2010038064-A1, 08 Abr 2010, Disponível em: <<https://apps.who.int/abstract/record/abstract.html?uid=WO/2010/038064>> Acesso em: 10 de maio 2019.

LEHNINGER, T. M., NELSON, D. L. & COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 6ª Edição, 2014. Ed. Artmed.

MAYERHOFF, Z. D. V. L. Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica. **Cadernos de Prospecção**, v. 1, n. 1, p. 7–9, 2008.

MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN-C). Zeller, L. C.; Chang, R. W. H.; Norbury, R. J. **Cosmetic compns. - are microencapsulated cosmetic oils, using polymeric thickener additive to produce larger size capsules.** EP254447-A, 07 Jul 1987. Disponível em: <<https://apps.who.int/abstract/record/abstract.html?uid=EP/254447>> Acesso em: 10 de maio 2019.

MONDELLO, L.; COSTA, R.; TRANCHIDA, P. Q.; DUGO, P.; LO PRESTI, M.; FESTA, S.; FAZIO, A.; DUGO, G. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, 2005.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; SILVESTRE, F.; DURRIEU, V. Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. **Industrial Crops and Products**. v. 42, p. 469–479, 2013.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; VIOLLEAU, F., SILVESTRE, F.; DURRIEU, V. A new way of valorizing biomaterials: The use of sunflower protein for  $\alpha$ -tocopherol microencapsulation. **Food Research International**, v. 53, p. 115–124, 2013.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; SILVESTRE, F.; DURRIEU, V. Influence of soy protein's structural modifications on their microencapsulation properties:  $\alpha$ -Tocopherol microparticle preparation. **Food Research International**. v. 48, p. 387–396, 2012

NIKOLOVA-DAMYANOVA, B.; VELIKOVA, R. E.; JHAM, G. N. Lipid classes. Fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil. **Food Res. Int.**, v.31, p. 479–486, 1998.

PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic grounds P extract from spent coffee : Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463–469, 2017.

REINECCIUS, G. A.; YAN, C. Factors controlling the deterioration of spray dried flavourings and unsaturated lipids. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 31, n.1, 5-21, 2015.

SCOPEL, F.; GREGOLIN, L. A. R.; FARIA, L. I. L. Tendências tecnológicas do uso do sisal em compósitos a partir da prospecção em documentos de patentes. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 514–520, 2013.

SHIA, Y.; SHEN, G.; SUNC, P. The role of infrastructure in China's regional economic growth. **Journal of Asian Economics**, v. 49, p. 26–41, 2017.

SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. **Food Research International**, v. 61, p. 132–143, 2014.

SUN-WATERHOUSE, D; WANG, W.; WATERHOUSE, G.I.N. Canola Oil Encapsulated by Alginate and Its Combinations with Starches of Low and High Amylose Content: Effect of Quercetin on Oil Stability. **Food Bioprocess Technol.** v.7, p. 2159–2177, 2014.

UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY (UYSC-C). Luo, Z; Liu, X.; Qin X.; et al.; **Preparing steady-state edible powder vegetable oil involves preparing buffer with disodium hydrogen phosphate and sodium dihydrogen phosphate, formulating starch into starch milk in buffer solution, gelatinizing in boiling water bath**. CN-108936576-A, 07 Dec 2018. Disponível em: <<https://apps.webofknowledge.com>> Acesso em: 10 de maio 2019.

VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. **Drying Technology**, v. 24, n. 8, p. 983–992, 2006.

## **CHAPTER 3**

### ***INTERNATIONAL TRENDS OF INTELLECTUAL PROPERTY ON EXTRACTION METHODS AND TECHNOLOGICAL APPLICATIONS OF COFFEE OIL***

Authors: Julio Page, Carolina Viegas, Lilia Calheiros and Suely Pereira Freitas

## International trends in intellectual property on extraction methods and technological applications of coffee oil

*Julio Page*<sup>\*(1,2)</sup>, *Carolina Vieira Viêgas*<sup>(2)</sup>, *Lília Calheiros de Oliveira Barretto*<sup>(3)</sup>, *Suely Pereira Freitas*<sup>(2)</sup>

[\\*julio.castro@ifrj.edu.br](mailto:julio.castro@ifrj.edu.br)

<sup>(1)</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ - Campus Duque de Caxias, Brasil

<sup>(2)</sup> Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil

<sup>(3)</sup> Núcleo de Graduação em Agroindústria – Universidade Federal de Sergipe – UFS – Campus Sertão, Brasil

**ABSTRACT:** This work aimed to present the current scenario of technological innovation involved in extraction and applications of coffee oil through patents listed in Derwent Innovations Index and INPI platform. Keywords combinations such as (i) “coffee oil” AND “extraction”; (ii) “coffee oil” AND “aroma” (iii) “coffee oil” AND “microencapsulation”, (iv) “spent coffee grounds” AND “coffee oil” and (v) “coffee oil” AND “spray drying” were used as search terms on Derwent’s database, which resulted in 62 patents. Of those 62 patents, 80 % of them were classified as A23 – (food products and their processing, coffee aroma; coffee oil, etc.), 31 % were granted in the years between 2014 and 2016, of which USA leads with 27.9 % and 70 % of the patents. In both cases, the supercritical CO<sub>2</sub> technique was applied to oil extraction. Nestec S.A., a subsidiary of NESTLÉ, at 14.5 %, holds the majority of active patents. Among patents analyzed on the INPI platform (the same keyword combinations are used, except in portuguese), the most uses of coffee oil were related to the production of instant coffee, pharmaceutical manipulations and polymer matrices. Pressing was the extraction method that represented 54 % of the 12 patents found. The main classification was C11B with 52 % of patents. Microencapsulation technique to preserve aroma and bioactive compounds has been used in some of patents. This topic proved to be promising in terms of commercial exploitation due to its efficiency in preserving compounds from vegetable oils. The national industry and the academic community must be attentive to the coffee sector that influences the Brazilian economy, observing opportunities for development and technological innovation.

**Keywords:** coffee oil, extraction, intellectual property, microencapsulation, spray drying

## 1 BACKGROUND

Coffee is the world's leading commodity amongst agricultural products. Brazil is by far the largest producer and exporter of coffee beans and accounted for 36 % of the world's production [1]. In 2018, Brazil produced 61.65 million bags (of 60 Kg) of coffee, an increase of 37.1 % compared to 2017, of which the country exported 35.2 million bags, reaching 5.09 billion dollars with an average price of US\$ 144.53 per bag [1]. Furthermore, Brazil is the second largest coffee consumer on the planet, surpassed only by United States [2]. The coffee produced and consumed both domestically and abroad generates a high income, also results in generation of Spent Coffee Grounds (SCG), an important by-product of the agribusiness. It is estimated that in 2020, the coffee produced in Brazil will achieve about 2.4 million tons of SCG, considering that processing of one ton of coffee generates approximately 650 kg of SCG [2].

SCG consists of proteins, carbohydrates, ashes, pigments, fibers, lipids and also unsaponifiable matter, which has high concentration of important bioactive compounds with antioxidant, antimicrobial, anti-allergenic, anti-atherogenic, anti-inflammatory and anti-thrombotic properties [3], [4]. The presence of these compounds, which have beneficial effects on human health, makes spent coffee grounds a potential source of natural antioxidants and has motivated several studies [4], [5], [6], [7], [8] and [9]. Since it contains approximately 20 % of lipids, coffee beans has attracted greater attention in the world market, due to the wide application of coffee lipids in the food and cosmetics formulations.

Considering the volatile profile identified in the lipid fraction of roasted coffee oil, it is potentially applicable in the food industry as a flavor enhancer due to its pronounced aroma [4], [10], [11]. The lipid fraction of coffee has approximately, 75 % triglycerides and up to 19 % of unsaponifiable matter. This last fraction is composed mainly of terpenic esters, tocopherols and sterols, in addition to polar waxes and lipids [12]. The main fatty acids described by Folstar et al. (1985) [13] for coffee oil of the species *Coffea arabica* are linoleic acid (41.2 to 42.6 %), palmitic acid (35.2 to 36.7 %), oleic acid (9.5 to 11.9 %), stearic acid (7.2 to 9.7 %), linolenic acid (1.3 to 2.7 %) and arachidonic acid (0.3 to 1.5 %). Roasted coffee oil has a peculiar aroma and nutraceutical properties, its use in food depends not only on its chemical characteristic but also on its physical properties.

Coffee oil can be obtained from green, roasted beans or SCG through classical mechanical process (pressing) or chemical process (solvent extraction) [14]. Regardless of the method used, the lipid extracts obtained contain volatile substances (characteristics of the aroma), phenolic compounds which exhibit remarkable antioxidant properties and substances with anti-ultraviolet activity [19]. Technological changes in the edible oil extracted are mainly aimed at stabilizing bioactive and volatile compounds, which are essential to guarantee the use of coffee oil as an ingredient for several expanding sectors [15]. Furthermore, various environmental factors have adverse effects on the stability of micro bioactive compounds and fatty acids present in the coffee oil, hence the microencapsulation of coffee oil has been evaluated by many researchers as one of the techniques that offers protection against oxidation from external factors such as heat, humidity and light [15], [16].

The protective activity of the wall materials used in the microencapsulation process reveals the potential application of this technique to preserve the volatile compounds of coffee oil, increasing the useful life, especially the aromatic compounds [16]. The use of agro-industrial by-products, in particular SCG, as a source of edible oil and other compounds such as phenolics, diterpenes, sterols, among others, in addition to substances characteristic of the aroma, arouses scientific interest, due to the availability and potential of this residue. In this context, the objective of this work was to identify the main international trends in the process of extraction and use of coffee oil with a view to its use in the food and pharmaceutical industry through an analysis of deposited patents.

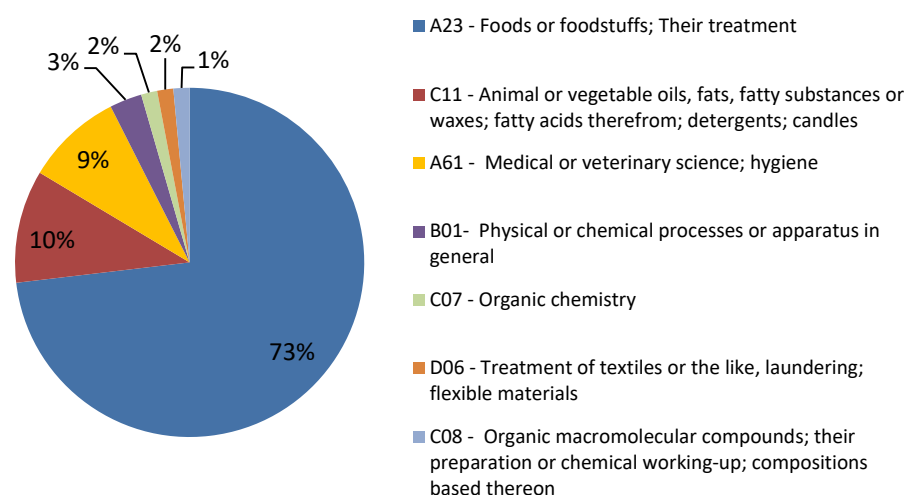
## 2 MATERIAL AND METHODS

The technological research was carried out from April to July 2019 between 1963 and 2019. This period was therefore taken into account to evaluate the patents listed in the Derwent Innovations Index® (Clarivate) and National Institute of Intellectual Property Office (INPI, acronym in portuguese) databases. The following keyword combinations were used in the topic field of the databases: (i) "coffee oil" AND "extraction", (ii) "coffee oil" AND "aroma", (iii) "coffee oil" AND "microencapsulation", (iv)

“spent coffee grounds” AND “coffee oil” and (v) “coffee oil” AND “spray drying”. English keyword combinations were used on the Derwent’s database, while the equivalent Portuguese keywords were used to search for patents listed at the INPI database. Results with the aforementioned keywords present in the patent’s title and/or in the abstract were considered for analysis. The patent documents found were collected, treated and analyzed for information about the technological survey. Those international classification codes were considered significant for this work, which presented a quantity above 5 % of representativeness. It is to be noted that, the search priority was not given to the patents that are within the secrecy period of eighteen months, i.e. only the already published patents were considered. The research focuses on the collection of data about the main extraction techniques and applications of extracted oil from green or roasted coffee. Bibliometric treatment was performed on the collected data by Microsoft® Excel software version 2010, according to year of application, applicants (companies, institutions or individuals), areas of knowledge, countries of origin and codes of the International Patent Classification (IPC).

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

The search on the Derwent Innovations Index platform resulted in a total of 67 patents referring to the technologies associated with the product of interest (Figure 1).



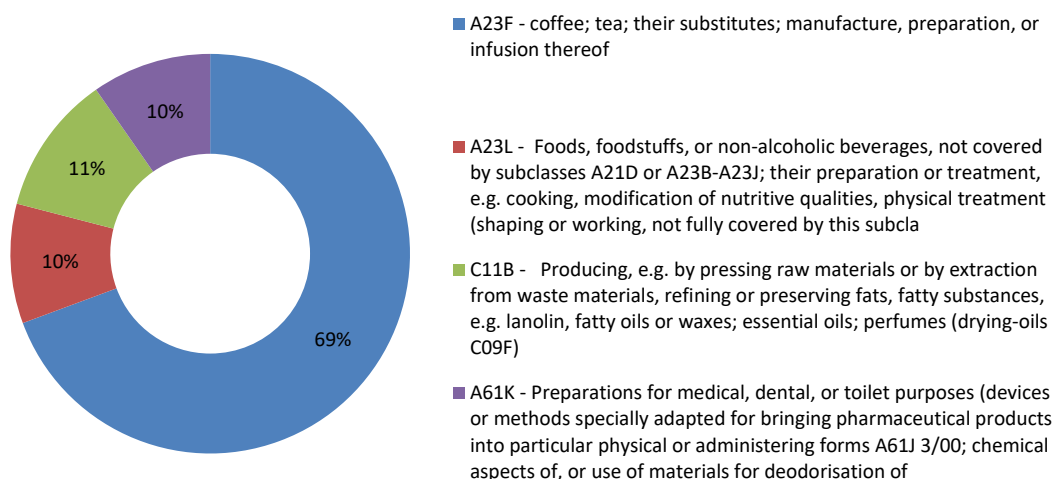
**Fig. 1. Distribution of patent according to IPC codes.**

Coffee oil has been gaining popularity in the world market, since it has substances that meet the industry's demand for natural compounds. Amongst the patents analyzed, several applications of coffee oil were observed, highlighting its use for flavoring beverages [17]. In addition to that, other applications have been checked, such as the production of polyol from the epoxidation reaction for producing polyurethane fibers, extraction of bioactive compounds such as chlorogenic acid and kahweol [18], besides compounds with anti-ultraviolet activity (anti-UV) [19] for cosmetics formulating and also microencapsulation of volatile compounds [20].

In this work, as a first step, the patent applications were organized according to the International Classification. In the Figure 1 the filtered classifications are shown, which takes into account of the section and its class. This division followed the provisions of the IPC’s, as established in the Strasbourg Agreement, in 1971, with last update on 12/21/2012. After this classification, a selection was applied for the data collection directed to this work for patent applications involved with the theme of “main uses and technologies for extracting coffee oil”.

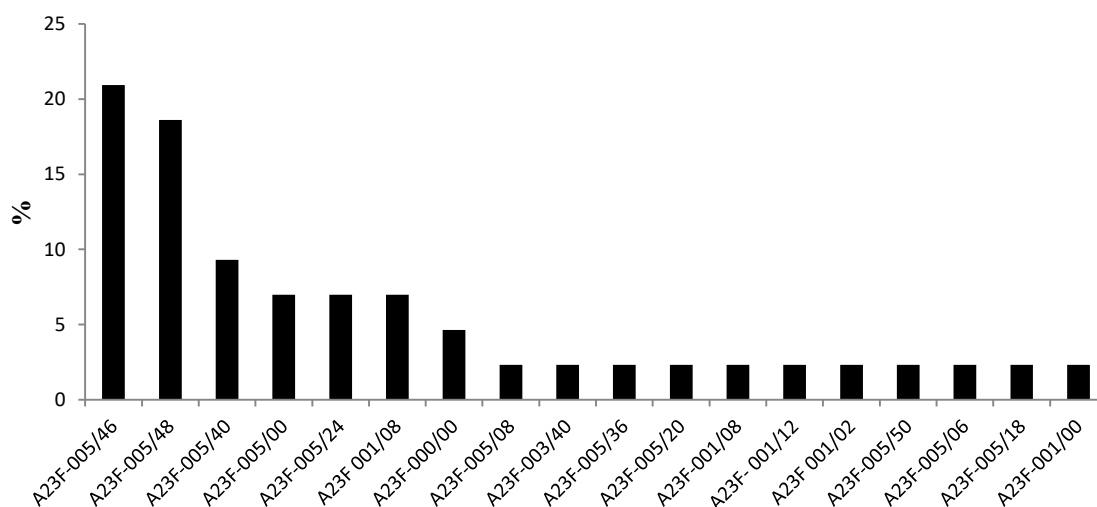
The following patent sections were excluded: physical or chemical products or devices in general (B01), organic chemistry (C07), organic macromolecular compounds (C08) and treatment of textile products, instrumentation (D06), as they represented less than 5 % of patents analyzed and did not fit the objectives of the mapping carried out. After the re-classification, 62 patents were considered for analysis, with codes belonging to the sections A23F, A23L, A61K and C11B for this work (Figure 2).

According to Figure 2, most patents were classified in the class A23F, which represents 70 % of the documents analyzed, in the area of food products like coffee, tea, their manufacturing, processing, physical treatment and conservation. The second class with the highest number of patents was C11B, representing 11 % of production, which comprises of raw material extraction from waste substances, refining or preserving oils, fatty substances such as lanolin, fatty oils or waxes, essential oils, perfumes (drying oils) and production of oils or fats from various raw materials. The code A61K focuses patents on preparations for pharmaceutical products and A23L on the methods of preparation, modification, preservation of food products and soft drinks, both codes constitute 6 % of the total patents analyzed. From the initial analysis of the patent classes, it shows a clear trend in the application of raw materials with sensory and bioactive properties in the food and cosmetics industries.



**Fig. 2. Most prominent IPC codes in the survey carried out on the Derwent base.**

Since most of patents were categorized under IPC A23F, the subdivisions within this class were analyzed (Figure 3). Out of 43 patents under classification A23F, the code A23F-005/46 represented 21 % of the patents researched and it presents by definition works with coffee aroma, coffee oil, flavoring of coffee or coffee extract synthetic coffee flavorings. Code A23F-005/48 - Isolation of coffee flavoring or coffee oil - represented 19 % of patents, followed by code A23F-005/40 - Coffee infusion, aroma extracts of coffee or coffee oil - with 9 % of the patents under the A23F classification.

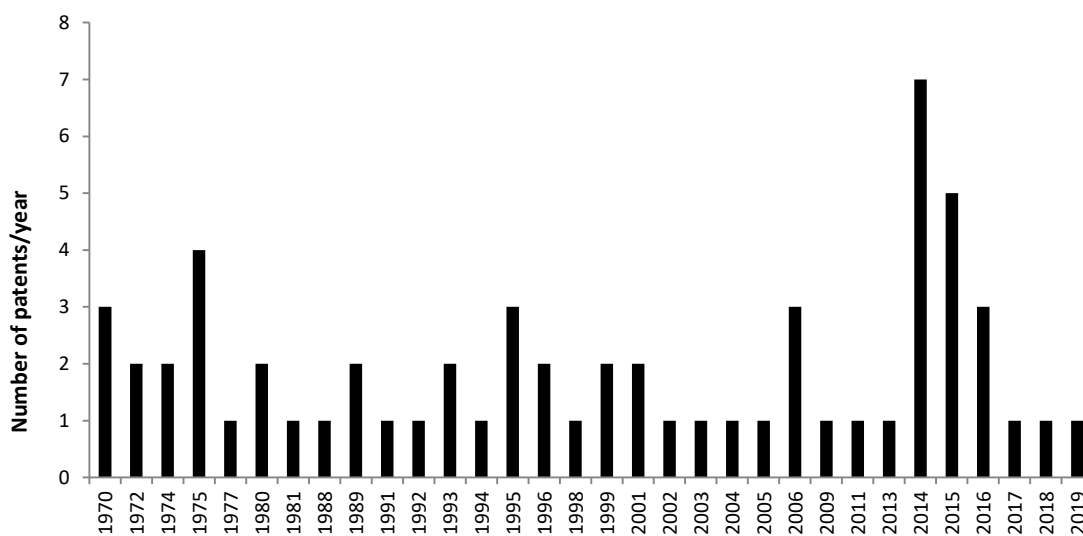


**Fig. 3. Main codes of International Patent Classification with filter in A23F.**

A23- FOODS OR FOODSTUFFS; THEIR TREATMENT, NOT COVERED BY OTHER CLASSES; A23F- COFFEE; TEA; THEIR SUBSTITUTES; MANUFACTURE, PREPARATION, OR INFUSION THEREOF; A23F- 005 - Coffee; Coffee substitutes; Preparations A23F 005/46 - Coffee flavour; Coffee oil; Flavouring of

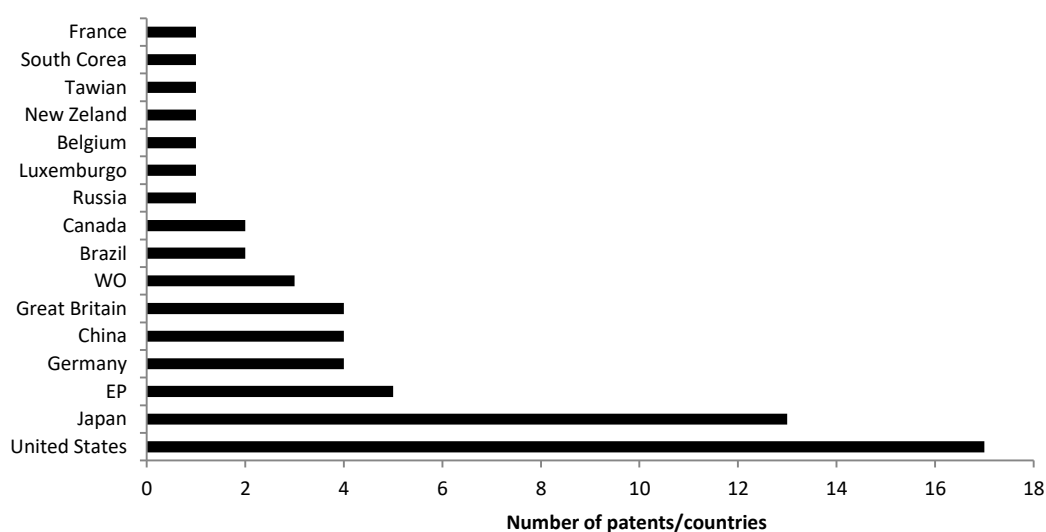
coffee or coffee extract (synthetic coffee flavours A23L 27/28); -A23F 005/48- Isolation of coffee flavour or coffee oil; A23F-005/40 - using organic additives, e.g. milk, sugar; A23F-005/00- Coffee; Coffee substitutes; Preparations thereof; Extraction of coffee (isolation of coffee flavour or coffee oil A23F 5/48); Coffee extracts (with reduced alkaloid content A23F 5/20); A23F-005/24- Making instant coffee (methods of roasting extracted coffee A23F 5/06); A23F 001/08; A23F-000/00; A23F-005/08- Methods of grinding coffee (coffee mills A47J 42/00); A23F-003/40- Tea flavour; Tea oil; Flavouring of tea or tea extract (synthetic tea flavours A23L 27/20); A23F-005/36- Further treatment of dried coffee extract; Preparations produced thereby, e.g. instant coffee (removing unwanted substances A23F 5/18; flavouring A23F 5/46) ; A23F-005/20 - Reducing or removing alkaloid content; Preparations produced thereby; Extracts or infusions thereof ; A23F-001/08; A23F-001/08; A23F- 001/12; A23F 001/02; A23F-005/50 - from coffee extract; A23F-005/06- Treating tea before extraction (reducing or removing alkaloid content A23F 3/36);A23F-005/06- Preparations produced thereby (tea extract preparations A23F 3/16) ; A23F-005/18 - from coffee extract ; A23F-001/00.

The annual evolution of patent filings related to coffee oil, in the different industrial sectors (extraction, application in food and cosmetics) between the years 1970 and 2019 is shown in Figure 4. The period between 2014 and 2016 had maximum number of patents filed (31 %) of all existing patents in the Derwent Innovations Index database, considering the keywords applied in this research.



**Fig. 4. Evolution of patent filings between 1970 and 2019 in the Derwent database.**

Among the 62 patents considered, the main countries with patent applications can be seen in Figure 5. The United States leads with 17 patents (27.9 %), followed by Japan with 13 (21 %). 8.2 % (5 requests) were applied by European countries through EP- European Patent Office.



**Fig. 5. Number of granted patents/countries listed in the Derwent database.**

In order to obtain coffee oil rich in chemically active components, the extraction method plays a crucial role in the process. Therefore, patents were assessed for the method of extraction and selection



of the solvent used in the case of chemical extraction. For the purpose of recovering coffee oil, amongst the patents analyzed the main technologies involved were mechanical pressing, supercritical fluid with CO<sub>2</sub>, use of volatile solvents (mainly with hydrocarbons such as heptane, ethanol, acetone, ethyl acetate, chloroform and petroleum ether) and ultrasonic waves. It is worth noting that 70 % of the patents refer to the use of supercritical CO<sub>2</sub> as extraction technique. Some works used the combination of two or more techniques.

The patent, CN107674758-A – “*Extraction of coffee oil by ultrasonic subcritical fluid extraction involves extracting of dried coffee using solvent, ethanol in general, under preset conditions, removing the solvent and residue using thin-film evaporator*” [21], describes the extraction technique of coffee oil from SCG, using fossil solvents, supercritical fluid and ultrasonic waves. The solvents used were liquid propane, butane, isobutene and dimethyl ether. This combination of techniques enabled the effective and complete extraction of the active components of coffee, with satisfactory yield. The solvent can be recycled efficiently, thereby reducing solvent loss and operating costs. The product obtained did not contain solvent residue and can be used without restrictions in the food and cosmetic industries.

Even though ethanol, produced from biomass, with a lower toxicity as compared with fossil solvents, only one patent addressed this as a solvent to obtain coffee oil [22]. The interest in ethanol as solvent in the extraction processes is due to the fact of recovering an extract more rich in phenolic, terpenes and aromatic compounds, generating a fraction rich in natural antioxidants from a more sustainable technology [4],[23]. In addition to oil extraction, the supercritical fluid with CO<sub>2</sub> technique has also been patented for extracting aromas present in coffee oil and incorporation into other vegetable oils [24]. The microencapsulation of vegetable oils is observed as a worldwide trend in the preservation of aromatic and bioactive compounds (16).

Microencapsulation of coffee oil has been described in WO2010038064-A1-“*Consumer care or food composition e.g. toothpaste, consists of mesoporous microparticulate material, at least some of pores of which are loaded with ingredient, where mesoporous microparticulate material is encapsulated by capping layer*”. The invention was intended for the use of coffee oil in the food industry [25].

The aforementioned patent suggests that the use of microencapsulated material (coffee oil) in food formulation provides high availability of bioactive ingredients, due to the ability to control and direct their release, besides protecting unstable compounds from oxidative reactions. The microencapsulated material applied in the food composition increases the useful life of the compounds responsible for the aroma, without necessarily requiring the use of natural essential oils or the use of other ingredients that can negatively affect some properties of the food [16],[26]. In this sense, the technique of microencapsulation of vegetable oils has been recommended to prevent the loss of volatiles, the degradation of lipids, unwanted interactions with other ingredients, etc.

The microencapsulation process produces microparticles formed by the oil (located mainly in the core) surrounded by the wall material (encapsulating material). This process not only prevents losses and chemical changes during the production and storage of food, but also results in a versatile ingredient in powder form and with new technological properties [12], [16], [26]. Given the small number of patents related to microencapsulated coffee oil and the wide applicability of this product, it is possible to confirm that there is still a vast area to be researched and that new patents can be developed, enhancing the technological innovation of these materials and their applications.

Among the 62 patents analyzed, 48 documents belong to a group of the 13 main applicants (Table 1), ranging from 2 to 9 patent applications per applicant. The main applicant was Nestec S/A, a Nestlé subsidiary with 9 orders. It was possible to verify that among the main actors in the process, there was no university or government research institutes. Therefore, most applicants belong to the private sector, such as General Foods Corporation, Ajinomoto General Foods Inc. and Kraft Food Corporation, etc.

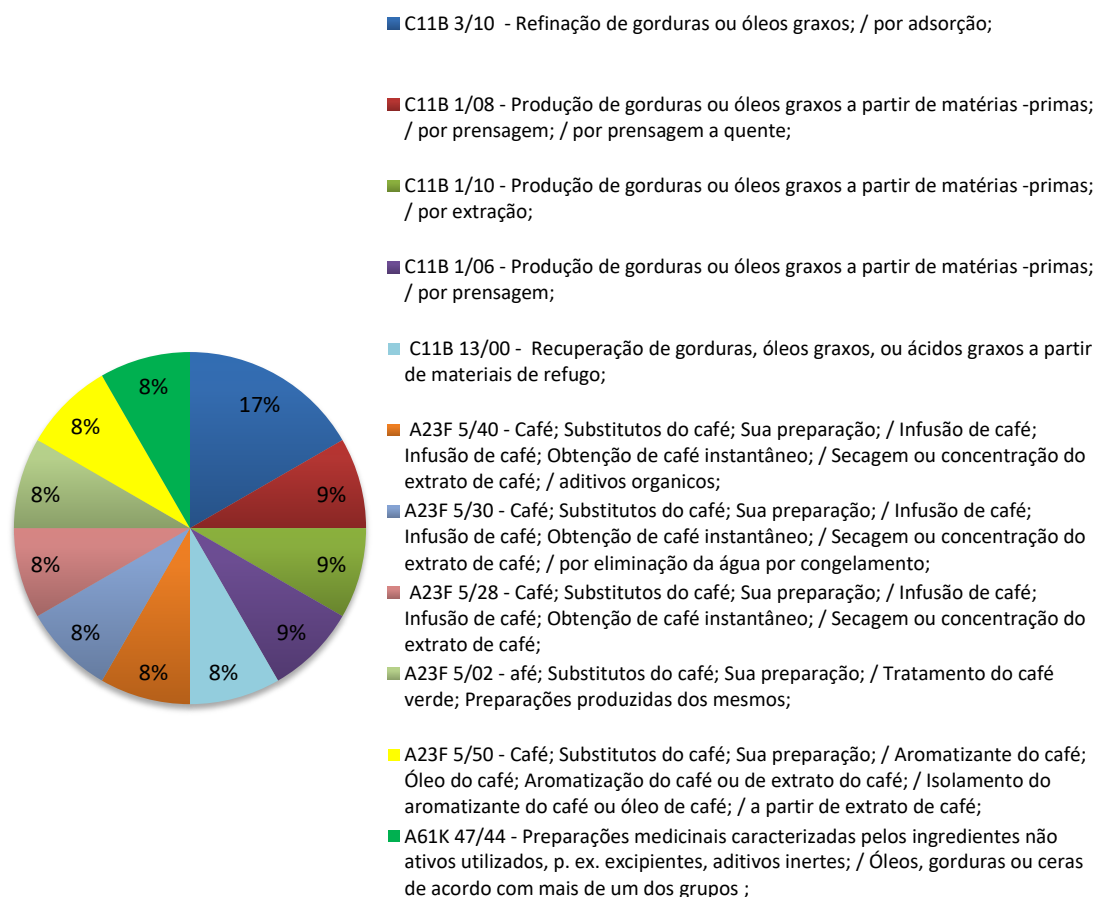
**Table 1. Main Applicants\***

<b>Applicants</b>	<b>Numbers of patents</b>
NESTEC SA	9
GENERAL FOODS CORP	6
PROCTER & GAMBLE CO.	6
SOC PROD NESTLE SA	6
UCC UESHIMA KOHI KK	4

AJINOMOTO GENERAL FOODS INC	3
KONINKLIJES DOUWE EGBERTS B.V.	3
KRAFT FOODS RD INC	3
HAIR ORIGHT INT CORP	2
NESTLE SA	2
SINGTEX IND CO LTD	2
ZELLER B L	2
<b>Total</b>	<b>48</b>

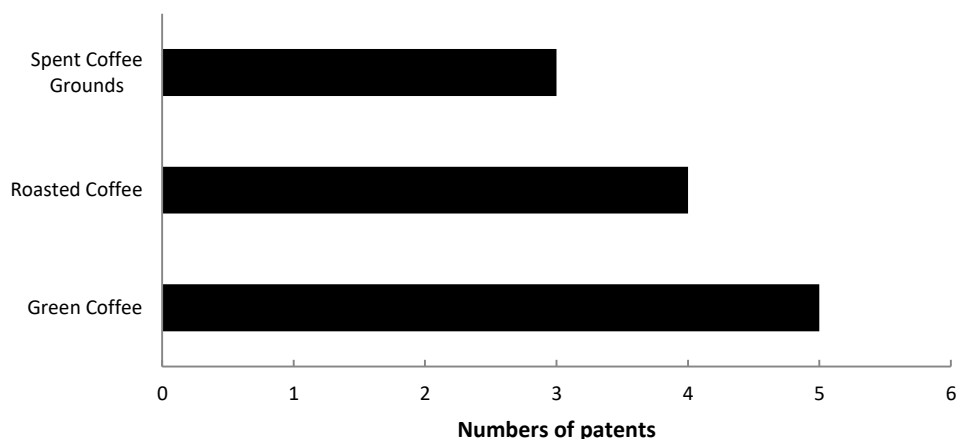
\*Companies that filed only one patent were not listed

The company Resitec, from Brazil, has 1 patent filed with the researched theme, related to the process of obtaining unsaponifiable material from the coffee oil for sterols and terpenes recover [27]. Another invention of Brazilian origin listed in the Derwent database belongs to the Regional Cooperative of Coffee Growers of Guaxupé and has been patented for oil extraction by pressing. According to the authors, this process is a low cost and resulted in a high-quality product, naturally free of solvents [28]. Despite occupying the first position in production and the second in consumption of coffee in the world [2], the number of Brazilian patents worldwide related to this theme is still very small. Only twelve (12) patents were found on the INPI platform in the search. From these, 50 % belong to the C11B class, followed by A23F (42 %) and A61K (8 %). In Figure 6, the patent codes filed on the Brazilian platform are listed.



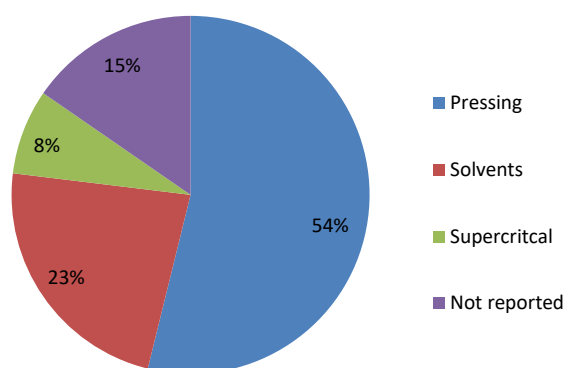
**Fig. 6. Distribution of IPCs related to obtaining coffee oil by international classification codes on the INPI database.**

Within the INPI, a survey was carried out on the raw materials related to the keywords applied, identifying which were most representative on the Brazilian platform. Figure 7 shows the raw materials used to obtain oil in these patents.



**Fig. 7. Raw materials used to obtain coffee oil, according to patents identified at the INPI database.**

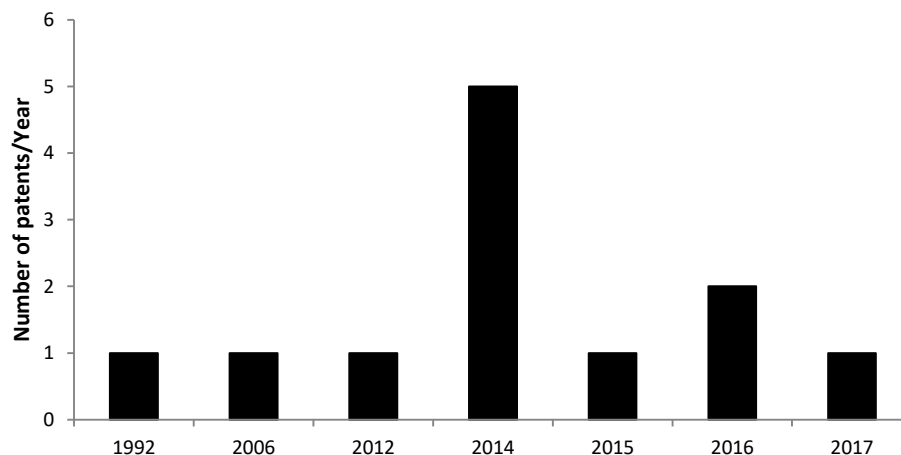
Amongst the patents analyzed on the INPI platform, the highlights were the production of instant coffee with the concentration of aromas from roasted coffee oil, used in pharmaceutical composition for drug absorption and also applied as a stabilizing agent for polymer matrices. Among the patents analyzed data the most cited techniques for the coffee oil extraction were also evaluated (Figure 8).



**Fig. 8. Coffee oil extraction methods identified at the INPI database.**

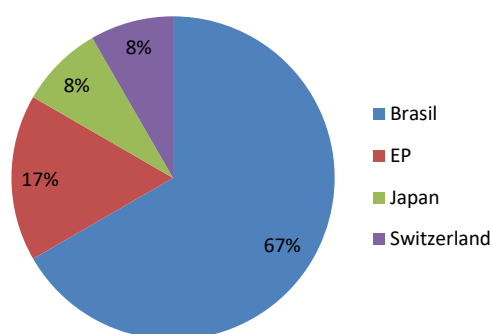
Regarding the technological scope to coffee oil extraction, the pressing, solvent and supercritical fluid was identified. The pressing was the most used technique (54 % of the patents analyzed) to obtain coffee oil. Press extraction is a cleaner technology, without the use of solvents. However, the roasted coffee bean has a high amount of lignin, which makes it difficult to oil recover by pressing [29]. The solvent extraction represented 23 % of the patents analyzed and, among the most used solvents, hexane and ethanol stand out. Regarding the yield, the use of solvents is more satisfactory, justified by the direct interaction between the solvent and lipids inside the vegetal cell. Thus, studies to evaluate new techniques for the breakdown of lignin are necessary and its can allow to the oil recover from roasted coffee more attractive on a large scale.

According to Figure 9, the years 2014 and 2016 presented the highest number of patents filed, considering 1992 as the starting point for first patent filing registration at the INPI, by the company *Société des Produits Nestlé*. The patent PI 9204135-3 A2 deals with the production of instant coffee powder, with the addition of oil to be reintroduced into instant coffee powder as an aroma enhancer [30]. The increase in interest on the part of applicants showed an increase in the number of patent filings on this subject, going from just 3 until the year 2012 to 12 until July 2019. 2014 was the year with the highest number of patents. The patent documents for the years 2018 and 2019 were not reported, due to the confidentiality period, but the number of patents for these years might still increase.



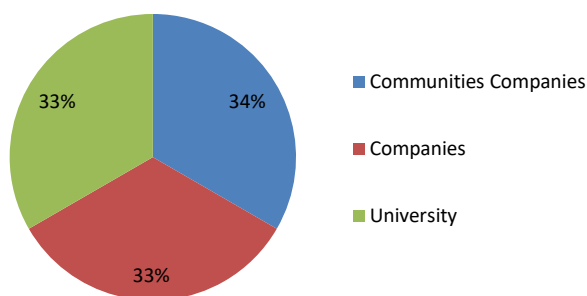
**Fig. 9. Temporary evolution of the patent application between 1992-2017 on the INPI basis.**

Figure 10 illustrates the main countries with patent applications in Brazilian territory, in which it can be seen that Brazil holds 66 % of the patents deposited with the INPI. Among the patents of Brazilian origin, 50 % belong to the Cooperative of Coffee Growers of Guaxupé-MG, while the other half belongs to federal universities such as the Federal University of Goiás, State University of Campinas and Federal University of Pernambuco (UFPE, acronym in Portuguese).



**Fig. 10. Numbers of patent per Countries in INPI base.**

Amongst the universities, UFPE stands out with two patents filed in the INPI. In these cases, one of them applies the oil extracted from SCG as a raw material for pharmaceutical purposes and the other as a stabilizing agent for polymeric matrices. The patent titled “Use of coffee grounds oil and pharmaceutical composition - BR 10 2016 028713 8” [31] does not describe the oil extraction process, but the use of ground seed oil as a promoter for cutaneous absorption of lipophilic and hydrophilic drugs. The patent - BR 102012024569-8 [32] refers to the use of oil extracted from SCG as a stabilizing additive of polymer matrices exposed to ionizing radiation. Viscosimeter tests showed a protection of approximately 67 % of the polymeric matrix. Among the main applicants, it was possible to enumerate the percentage of patents that were applied by companies, cooperatives and universities (Figure 11). In this scenario, only legal entities were identified as applicants. In this search, any patents were identified when using the combination of the keywords “coffee oil and microencapsulation” and “coffee oil and spray drying”.



**Fig. 11. Kind of Applicants.**

From these data, it appears that the interest on the part of agencies and universities that promote research addressing the methods and application of coffee oil is still modest. Coffee oil is used as a natural additive in foods (antioxidant properties, flavoring) and has potential for application in several industrial sectors. In its entirety, the patents presented in this work focused on using coffee oil directly in food formulations. The extraction of bioactive compounds present in the oil represents an area of technology that needs more attention from researchers. Given the interest of society in seeking new natural compounds and clean technologies for the use of residual biomass aiming to obtain ingredients of industrial interest, these kind of studies have high potential and are still little explored.

#### 4 CONCLUSIONS

This work aimed to present the scenario of patents in the area of extraction and main applications of coffee oil on the platforms available for consultation from INPI and Derwent Innovations Index. In the Derwent database, the applied keywords resulted in 62 selected documents, in which 80 % were classified as A23 - inserted in the area of food products and their processing; coffee, teas and their manufacture; physical treatment and conservation. Considering only the class A23, 70 % of the documents analyzed within this classification belong to A23F. Within the A23F classification, 21 % of the documents belong to the code A23F-005/46 - coffee aroma; coffee oil; flavoring of coffee or coffee extract (synthetic coffee flavorings). The period between 2014 and 2016 was responsible for 31 % of the evaluated documents and the United States has an expressive leadership with 27.9 % of the patents filed. Only two Brazilian patents were listed in the Derwent Index Innovation database.

Among the major reported technologies for the coffee oil extraction, the supercritical CO<sub>2</sub> represents 70 % of the patents deposited. Among the technological applications of coffee oil stands out the use as an aroma enhancer in the food industry. Nestec SA, a subsidiary of NESTLÉ, was the main depositor, with 14.5 % of the patents. Other private sector companies also stood out such as GENERAL FOOD CORPORATION, Ajinomoto, NESTLÉ and Kraft Food Corporation. In the patents analyzed on the INPI platform, the coffee oil is related to the production of instant coffee with the concentration of aromas, use in pharmaceutical formulation for the drugs absorption and as stabilizing agent for polymer matrices.

Among the most reported extraction methods, pressing represented 54 % of patents found on the INPI platform. Brazil stood out as the main depositor country, being the main actors in the process linked to cooperatives and universities. The main class of international classification code was C11B (producing, e.g. by pressing raw materials or by extracting waste materials, refining or preserving fatty lanolin, fat oils or waxes; essential oils) with 52 % of analyzed patents. The Cooperative of Cafeecultures of Guaxupé-MG has 30 % of the patents deposited. No patents were found on the INPI platform related to the keywords "microencapsulation and coffee oil" and "coffee oil and spray-drying".

This theme requires greater attention on the part of research centers, universities and development institutions regarding the possibility of development of patentable inventions. Microencapsulation proved to be promising in terms of commercial exploitation due to its efficiency in preserving essential compounds in vegetable oils. The national industry and the academic community must be attentive to the coffee sector that influences the Brazilian economy so much, observing opportunities for constant development and evolution, especially in the transformation into technological innovation.

There is a large area still little explored aiming at the commercial application of SCG for oils, bioactive compounds and co-products recovery. In consequence, few patents developed for the extraction of SCG compounds with possible application in several sectors such as agriculture, cosmetics and food were observed. Its potential future is for functional foods and natural anti-oxidants production and/or as a flavor enhancer. Many other applications in different areas of society are expected to emerge with the use of coffee oil as a raw material, since the purification of the lipid extract to isolate a single fraction of compounds or a specific molecule is an open field that offers new opportunities for scientific studies and patents. It is necessary to enhance the Brazilian scientific capacity in the dissemination of technological solutions for the disposal of agro-industrial waste, since this sector has an important role for the country's economy. Furthermore, microencapsulation of SCG's oil can provide an increase in the productive potential and incentive to technological innovation in the agro-industry, as well as the valorization of its residues.

## 5 Acknowledgment

The authors acknowledge the Program of Post-Graduation in Chemical and Biochemical Process' Engineering at Federal University of Rio de Janeiro (EPQB/UFRJ) and the Federal Institute of Education, Science and Technology of Rio de Janeiro (IFRJ) for supporting the research.

## 6 REFERENCES

- [1] CECAFÉ, C. DOS E. DE C. DO B. Relatório de Exportações 2018, 2018. [Online] Available: <<https://www.cecafe.com.br/dados>>. (May 7, 2019)
- [2] ICO. Tendência baixista no mercado de café se prolonga, 2018. [Online] Available: <[http://www.ico.org/new\\_historical.asp?section=Statistics](http://www.ico.org/new_historical.asp?section=Statistics)>. (May 7, 2019)
- [3] W.T LAI, N.M.H. KHONG, S.S. LIM, Y.Y. HEE, B.I. SIM, LAU, K.Y., LAI, O.M. "A review: Modified agricultural by-products for the development and fortification of food products and nutraceuticals". Trends in Food Science and Technology, v. 59, p. 148–160, 2017.
- [4] J. C. PAGE, N. P. ARRUDA, S. P. FREITAS, Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. Waste Management, v. 69, p. 463–469, 2017.
- [5] V. BREZOVÁ, A. ŠLEBODOVÁ, A. STAŠKO, "Coffee as a source of antioxidants: An EPR study". Food Chemistry, v. 114, n. 3, p. 859–868, 2009.
- [6] E. C. FRASCARELI, V. M. SILVA, R. V. TONON, "Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature". International Journal of Food Science and Technology, v. 47, p. 1044–1054, 2012.
- [7] E. KOH, K. H. HONG, "Preparation and properties of wool fabrics dyed with spent coffee ground extract". Textile Research Journal, p. 1–7, 2017.
- [8] W. J. YEN, B.S. WANG, L.W. CHANG, P.D. DUH, "Antioxidant properties of roasted coffee residues". Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, n. 7, p. 2658–2663, 2005.
- [9] A. FARAH, C.M. DONANGELO, "Phenolic compounds in coffee". Plant Physiology. v.18, p.23-36, 2006.

- [10] N. P. ARRUDA, A. M. C. HOVELL, C. M. REZENDE, S. P. FREITAS, S. COURI, H. R. BIZZO, "Correlação entre precursores e voláteis em café arábica brasileiro processado pelas vias seca, semiúmida e úmida e discriminação através da análise por componentes principais". *Quimica Nova*, v. 35, n. 10, p. 2044–2051, 2012
- [11] L. MONDELLO, R. COSTA, P. Q. TRANCHIDA, P. DUGO, M. LO PRESTI, S. FESTA, A. FAZIO, G. DUGO, "Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library". *Journal of Separation Science*, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, 2005.
- [12] B. NIKOLOVA-DAMYANOVA, R. E. VELIKOVA, G. N. JHAM, "Fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil". *Food Res. Int.*, v. 31, p. 479–486, 1998.
- [13] P. FOLSTAR, *Lipids*. In: Macrae R (eds), *Coffee Chemistry*, Vol. 1, pp.203-222. Elsevier Applied Science, London, New York, 1985.
- [14] B. AHANGARI, J. SARGOLZAEI, "Extraction of lipids from spent coffee grounds using organic solvents and supercritical carbon dioxide". *Journal of Food Processing and Preservation* v. 37, 2013.
- [15] A. B. A. T. G. AZEVEDO, A. K. KIECKBUSH, R. S. TASHIMA, P. MOHAMED, S. A. B. MAZZAFERA, "Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide". *Journal of Supercritical Fluids*, 44, pp. 186-192, 2008.
- [16] E. C. FRASCARELI, V. M. SILVA, R. V. TONON, M. D. HUBINGER, "Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying". *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, n. 3, p. 413-424, 2012.
- [17]- G. HEIJMAN, P. M. T. DE KOK, A. OOSTERVELD, P. M. THERESIA DE KOK, P. M. T. D. KOK, G. HEIJMAN, WO2016209075-A1-Preparation of instant coffee product containing aromatized soluble coffee particles involves applying odor-acceptable edible oil on soluble coffee particles in which oil is subjected to aroma transfer from roast coffee beans, 2016. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019)
- [18] - H. TIAN, L. WANG, X. LIU, L. ZAN, Y. LIAN, CN103720830-A Preparation of chlorogenic acid concentrated liquid oil from coffee beans involves grinding coffee beans, extracting oil using butane or petroleum ether, and performing organic solvent extraction of chlorogenic acid, 2014. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019)
- [19]- W. KO, T. TSAI, J. TUNG, TW201714604-A. Anti-UV cosmetic composition containing natural plant oil for alleviating the light decaying phenomenon of chemical sun-screening agent, avoiding the damage to hair and skin caused by chemical sun-screening agent, and increasing SPF value, 2015. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).

- [20] S. BYUN, Y. SONG, WO2014069677-A1 Promoting inhibitory melanogenesis of skin involves delivering an effective dosage of coffee oil to inhibit synthesis of proteins related to melanin synthesis in human skin e.g. melanocyte-stimulating hormone and melanocortin receptor, 2014. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).
- [21] H. LIU, S. SHAO, F. CENG, CN107674758-A Extraction of coffee oil by ultrasonic subcritical fluid extraction involves extracting mixture of dried coffee and solvent under preset conditions, removing the solvent and residue using thin-film evaporator, 2017. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).
- [22] TAKASAGO Perfumery CO LTD(TAKS-C), JP3217500-A -Coffee flavour ingredient prepn.-by adding coffee oil obtd. from roasted coffee beans with ethyl alcohol and then distilling, 1990. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).
- [23] S.P. FREITAS, P.L. MONTEIRO, R.C. A. LAGO, "Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial". Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Brasil, pp. 740–743. 2000
- [24] GENERAL Foods Corp, US3809766-A Freeze dried coffee-incorporating aroma enhancer in glyceride carrier, 1974. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).
- [25] L. CANHAM, A. LONI, S. U. A.QURRAT, Q. U. A SHABIR., L. T CANHAM., WO2010038064-A1-Consumer care or food composition e.g. toothpaste comprises mesoporous microparticulate material, at least some of pores of which are loaded with ingredient, where loaded mesoporous microparticulate material is encapsulated by capping layer, 2010. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 7, 2019).
- [26] A. M. GOULA, K. G. ADAMOPOULOS, "A method for pomegranate seed application in food industries: Seed oil encapsulation". Food and Bioproducts Processing, v. 90, n. 4, p. 639–652, 2012.
- [27] R. ROHR, J. TRUJILLO-QUIJANO, A.WO200198444-A2 Extraction-concentration of valuable products from industrialized animal and vegetal products, comprises saponifying by-products with strong-base soap, transforming soap into reduced melting point metallic soap, 2002. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 16, 2019).
- [28] M.R. CASAGRANDE, BR102014026048-A2 Producing clarified green coffee oil involves carrying out cold extraction of green coffee oil through mechanical press, collecting crude oil in tank, and then transferring green coffee oil into oil treatment reactor, 2014. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 16, 2019).
- [29] L.F. BALLESTEROS, J.A TEIXEIRA, S.I. MUSSATTO, "Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin". Food Bioprocess Technol., 7, 3493–3503, 2014.
- [30] J. M. PAWLUCZYK, J.M. PARCHET, PI 9204135-3 A2 Processo para o tratamento de óleo de café destinado a ser posto em contato com neve carbônica, 1992. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 16, 2019).



[31] L. B. LEAL, D. P. SANTANA, G. D. SOUSA, I. M. F. S. DANTAS, K. A. S. AQUINO, BR 10201602871-8 Uso do óleo da borra do café e composição farmacêutica, 2016. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 16, 2019).

[32] K. A. S. AQUINO, T. M. B. ALMEIDA, R.V. TEIXEIRA, T. A. LIMA, BR 102012024569-8 Óleo da borra de café como agente estabilizante, 2012. [Online] Available: <https://www.webofknowledge.com/> (May 16, 2019).

## **CHAPTER 4**

### ***THE INFLUENCE OF MICROENCAPSULATED ROASTED SPENT COFFEE GROUNDS' OIL ADDITION ON SENSORY PROPERTIES OF COMMERCIAL MIXED JUICES***

Authors: Julio Page, Alexandre Delmiro, Neusa Pereira Arruda, Lauro Melo and Suely Pereira Freitas

## The Influence of Microencapsulated Spent Coffee Grounds' Oil Addition on Sensory Properties of Commercial Mixed Juices

---

Julio C. Page<sup>a,c</sup>, Alexandre D. Cabral Júnior<sup>c</sup>, Neusa P. Arruda<sup>b</sup>, Lauro Melo<sup>d</sup> and Suely P. Freitas<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Instrumental Analysis at Federal Institute of Rio de Janeiro (IFRJ), Duque de Caxias Campus. República do Paraguai Avenue, 120, code 25050-10, Sarapuí, Duque de Caxias-RJ, Brazil.

<sup>b</sup>Laboratory of Environment at Federal Institute of Rio de Janeiro (IFRJ), Rio de Janeiro Campus. Senador Furtado Street, 121, code 20270-021, Maracanã, Rio de Janeiro-RJ, Brazil. [neusa.arruda@ifrj.edu.br](mailto:neusa.arruda@ifrj.edu.br)

<sup>c</sup>LADEQ – Laboratory of Chemistry Engineering Department at Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ). Athos da Silveira Ribeiro Avenue, 164 Block E code 21941-909, Technology Center /School of Chemistry, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brazil. [alexandrejcjr@outlook.com](mailto:alexandrejcjr@outlook.com); [freitasp@eq.ufrj.br](mailto:freitasp@eq.ufrj.br)

<sup>d</sup>LASEC - Laboratory of Sensory Evaluation and Consumer Studies at Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ). Athos da Silveira Ribeiro Avenue, 164 Block E code 21941-909, Technology Center /School of Chemistry, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brazil. [lauro@eq.ufrj.br](mailto:lauro@eq.ufrj.br)

Corresponding author E-mail address: [julio.castro@ifrj.edu.br](mailto:julio.castro@ifrj.edu.br)

---

**ABSTRACT:** Brazil is the largest producer and exporter of coffee in the world. The oil recovered from Spent Coffee Grounds (SCG), a residue generated in large scale, can be used as a source of several classes of compounds with bioactive and sensory interest. The present study was undertaken to evaluate the influence of microencapsulated, by spray drying, and non-microencapsulated SCG's oil addition on sensory properties of commercial mixed juices with different SCG oil (extracted using ethanol) concentrations. Microencapsulated SCG oil, with capsul<sup>®</sup> and Arabic gum as wall materials, was five times more stable than non-microencapsulated one proving the effectiveness of microencapsulation in protecting against oxidation. The SEM images allowed the visualization of the microcapsules' surfaces, enabling a safe analysis of the microencapsulation efficiency. The juices were described by 22 sensory attributes, in CATA test, and the lower the concentration of SCG oil, the higher the acceptance means. Moreover the microencapsulation was not able to mask the attributes related to the incorporation of oil, such as coffee aroma and flavor, and mainly the bitter taste, which were drivers of disliking both for the total universe of consumers and for segmented groups.

**KEYWORDS:** *spent coffee grounds oil; microencapsulation; spray drying; sensory properties; commercial juices*

---

## 1 INTRODUCTION

Agro-industrial waste has been adopted as an alternative to reduce environmental and occupational health impacts, to expand emerging and sustainable technologies (JONES and JEW, 2007; ORIOLI et al., 2016) and to increase the supply of natural products that can be applied in different industry sectors. Once the new environmental rules have become stricter, the use of waste may prove to be economically viable in the agribusiness sectors (FERRARI et al., 2004; PAULA et al., 2015). Once waste disposal contributes substantially to the degradation of air, water and vegetation, it is essential to concentrate efforts on the adoption of concrete and sustainable solutions for the feasible use of waste as new products (GURAK et al., 2012; PAULA et al., 2015; PAGE et al., 2017; LAI et al., 2017).

Roasted coffee oil is a product traditionally used as a natural flavoring, for the industries of candies, cookies, chocolates, instant coffee, iced coffee, ice cream, desserts, cappuccino coffee, puddings, and milk-based products, due to its pronounced and pleasant aroma (FRASCARELI et al., 2012). In the soluble coffee industry, roasted coffee oil is incorporated as a flavor enhancer (ADANS and DOUGAN, 1985). Once it contains, in general, more than 20 % of oil, spent coffee grounds (SCG) can be used as a source of this natural product that presents several classes of compounds of sensory interest in its volatile fraction (MONDELLO et al., 2005; MOON and SHIBAMOTO, 2010; PAGE et al., 2017).

An emerging technique with the potential to be applied to stabilize spent coffee grounds' derivatives is the oil microencapsulation. This technology has been adopted in the cosmetics, pharmaceutical and food industries to obtain safer products (GOUIN, 2004; GHARSALLAOUI et al., 2007; JYOTHI et al., 2012; KAUSHIK et al., 2015; SILVA-JAMES et al. 2018). SCG oil microencapsulation can become a competitive technological innovation once it preserves the volatile composition of the oil as well as protect oil against oxidative degradation (JAFARI et al., 2008; FRASCARELI et al., 2012; SUN-WATERHOUSE et al., 2014; GETACHEW and CHUN, 2016). Furthermore, there are several possibilities of applications for the national coffee industry since Brazil is the largest producer and exporter of coffee in the world. According to the International Coffee Organization (ICO), Brazil produced almost sixty-three million bags (of 60 Kg) of coffee beans between April 2018 and April 2019. In 2019, the country exported around thirty-five million bags (ICO, 2019).

Besides to the health benefits that can be provided by foods enriched with bioactive compounds, it is important that the product presents sensory characteristics of interest to consumers (CIVILLE and

OFTEDAL, 2012). Sensory testing presents such a great importance in the food industry to assess the acceptability and product quality, and also represents part of an industry's quality control plan (STONE and SIDEL, 2004).

The acceptance test is such an indispensable component in any sensory evaluation program and indicates how much a person liked or disliked a sample. (STONE and SIDEL, 2004). Descriptive methods are traditionally performed with trained assessors, since consumers have long been considered not capable of performing such tests (LAWLESS and HEYMANN, 2010; MOUSSAOUI and VARELA, 2010). However, in the last decades, some alternative descriptive tests performed by consumers emerged, such as Check-all-that-apply (CATA) which uses untrained assessors (consumers). CATA is a versatile multiple-choice test, in which assessors are given a list of descriptive terms and are asked to point out which ones describe the sample (ARES and JAEGER, 2013). CATA test has some advantages: it uses untrained assessors, and therefore it is less time-consuming than classic descriptive methods (VARELA and ARES, 2012). However, CATA has limitations such as the smaller discrimination of subtle differences in sample formulations (MOUSSAOUI and VARELA, 2010; MELLO et al., 2019). Hence, the choice of performing descriptive tests with trained assessors or consumers depends on the purpose of the study.

SCG reuse would mitigate waste disposal and create beneficial natural food products (PAGE et al., 2017). The present study was undertaken to evaluate the influence of microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oil (extracted using ethanol) addition on sensory properties of commercial mixed juices.

## **2 MATERIAL AND METHODS**

### **2.1 Spent Coffee Grounds Drying**

The SCG were dried in a convective dryer with air flow between 50 and 60 °C until 5 % humidity.

### **2.2 SCG's characterization in terms of lipid content**

The lipid content of the SCG was performed in continuous reflux extractor (Sohxlet) using petroleum ether, according to the AOAC method (2004).

### **2.3 SCG processing to obtain the oil by hydroethanolic extraction**

The homogenized and dried SCG were extracted using hydroethanolic solution (90 °GL) in the proportion 1:4 (SCG/extracting solution) in orbital shaker for 30 min at 70 °C, previously optimized for other oil

seed matrices (SILVA-JAMES et al.,2018). The final solution was then filtered and evaporated for 30 min at 65 °C in a rotary evaporator to obtain the crude hydroethanolic extract.

## **2.4 Extract's Characterization**

### **2.4.1 Oxidative Stability**

The oxidative stability was carried out on a 679 Rancimat apparatus (Brand Metrohm model 743,) at 110 °C using an average air flow of 10 L.h<sup>-1</sup>. The result was expressed as the period of time necessary to reach the critical oxidation point (AOCS, 2001).

### **2.4.2 Quantification of the polar and nonpolar fraction in the extract**

The extract was fractionated in order to separate the polar and nonpolar compounds. For this purpose, an ethanol:water solution (10:90) was used as the solvent. The oil was mixed with the extraction solution at 20 °C for 10 min in orbital stirring and, then, fractionated in a separating funnel. After 15 min, the two phases were separated and weighed, after solvent evaporation.

## **2.5 Wall material selection**

In order to obtain homogeneous microcapsules, a stable emulsion is required and prepared mixing the oil (core), wall material and water. These tests were carried out using *tapioca*, pectin, Arabic gum, maltodextrin and capsul<sup>®</sup>. After all assays, the selected microencapsulate agents was a mixture of capsul<sup>®</sup> and Arabic gum (3:1) as previously optimized by SILVA-JAMES et al. (2018) for microencapsulation of pomegranate seed oil. Moreover, this assay resulted in the more stable emulsion among all the tests performed.

## **2.6 Microencapsulation of SCG's ethanolic extract**

The microencapsulation of the SCG's ethanolic extract was carried out in a laboratory scale spray dryer (Brand Lab Plant, model SD06). The equipment was feed with a mixture of SCG's oil, water and microencapsulating agent previously prepared in a homogenizer in order to obtain a stable emulsion. The emulsion was prepared by mixing 5.8 % SCG's oil, 17.2 % wall material and 77 % water. The wall material was a mixture of capsul<sup>®</sup> and Arabic gum (3:1). Then this mixture was atomized and dehydrated with a stream of hot air to form microcapsules. After preliminary assays, the operational conditions were: inlet air flow (20 kg.h<sup>-1</sup>), feed flow (0.485 L h<sup>-1</sup>) and inlet air temperature (150 °C), using a 0.7 mm diameter nozzle. The room temperature was maintained at 25 ± 0.5 °C and relative air humidity in about 40 %. The powder was stored into sealed metallic packaging at -18 °C.

## 2.7 Microcapsules' Characterization

### 2.7.1 Oxidative stability of microencapsulated oil

The determination of the microcapsules' oxidative stability was performed using the same method described in the item 2.4.1

### 2.7.2 Microstructural analysis in Scanning Electron Microscope (SEM)

The analysis of the surface structure of the microcapsules was performed by TM3030 plus Hitachi Scanning Electron Microscopy (SEM), with an acceleration voltage of 15 kV and a magnification between 500x and 9000x. A small amount of sample was sprayed on double-sided adhesive carbon flaps, mounted on a specific cylinder and inserted into the microscope to obtain the microphotographs (SILVA-JAMES et al., 2018).

## 2.8 Sensory Evaluation

Previously, the project was submitted to the Research Ethics Committee of Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ, acronym in Portuguese) via *Plataforma Brasil* website and was approved under the number 15751419.8.0000.5257.

### 2.8.1 Acceptance test - Sensory stage 1

In order to choose which juice would be added with the microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oils, the company "Suco Que Beleza", a project partner, first provided samples of five juices whose compositions are listed in Table 1.

**Table 1.** Composition of the juices evaluated in the acceptance test – stage 1.

Juice code	Description*
Complete Juice (CJ)	Water (34.4 %), cocoa pulp (50 %), caramel (5 %), vanilla aroma (0.6 %) and Brazil nut (10 %)
Juice without Nut (JWN)	Water (44.4 %), cocoa pulp (50 %), caramel (5 %) and vanilla aroma (0.6 %)
Juice without Vanilla (JWV)	Water (35 %), cocoa pulp (50 %), caramel (5 %) and Brazil nut (10 %)
Juice without Caramel (JWC)	Water (39.4 %), cocoa pulp (50 %), vanilla aroma (0.6 %) and Brazil nut (10 %)
Juice without Cocoa (JWCo)	Water (84.4 %), caramel (5 %), vanilla aroma (0.6 %) and Brazil nut (10 %)

\*mass-by-mass (m/m) percentage of each ingredient for one kilogram of juice

After weighing each ingredient in the precision electronic digital scale Sf-400, the juices were prepared by mixing the ingredients using an industrial blender (Skymesen 4 Liters). After preparation, the juices were kept in a fridge at 5 °C by 12 h until the acceptance test.

The tests were conducted at the Laboratory of Sensory Analysis and Consumer Studies at Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ). The juices were coded with random three-digit numbers and served in 50 mL white plastic cups. Moreover, water was provided for mouth cleaning. The order of presentation of the juices was balanced according to Macfie et al. (1989).

The juices were then submitted to the acceptance test with 130 consumers, among people attending the UFRJ's School of Chemistry, all over 18 years old, who assessed the acceptance attributes of Overall liking, hereinafter referred as OAL, Appearance, Aroma, Flavor and Texture. In this test, the participation of at least 112 consumers is recommended (HOUGH et al., 2006). A nine-point structured hedonic scale was used for each attribute studied, ranging from "Dislike extremely" to "Like extremely" (MEILGAARD et al., 1999). The juices were given in individual booths, using identical cups and in sequential monadic presentations, following the balance of Macfie et al. (1989).

The results were evaluated by analysis of variance (ANOVA) with two sources of variation, juice (fixed effect) and consumer (random effect), followed by Fisher's Test, at 5 % significance level. Acceptance data (overall liking) were also evaluated by cluster analysis (agglomerative hierarchical analysis with Euclidean distance and Ward's method) and internal preference mapping (principal component analysis with correlation matrix). Data from the segmented groups were then evaluated by ANOVA with two sources of variation (juice and group) and interaction, both as fixed effects, followed by Fisher's test, at 5 % significance level.

This stage aimed to indicate which product was the most accepted among the five juices so that it would then be evaluated in the next stage, using the CATA test together with a new acceptance test, in which microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oils were added in the chosen juice.

### **2.8.2 Check-All-That-Apply (CATA) and acceptance tests - Sensory stage 2**

For the CATA descriptive test, the company "Suco Que Beleza" prepared formulations in which both microencapsulated and non-microencapsulated SCG's oils were added in different concentrations to the sample that had the greatest acceptance in the previous stage of this study. These samples were submitted to CATA and to a new acceptance test that were carried out in the same session. The methodology for this new acceptance test was the same applied in the first stage.



This stage was carried out with a complete factorial design with two factors: the concentration of SCG's oil (in three levels: 0 %, 0.16 % and 0.32 %) and microencapsulation (two levels: with and without microcapsules) (Table 2).

**Table 2.** Complete factorial design with two factors, their levels and the combinations used.

Factor: Concentration of SCG's oil	Factor: Microencapsulation	
	Without Microcapsule (Non-M)	With microcápsula (WM)
0 %	0 %-Non-M	0 %-WM
0.16 %	0.16 %-Non-M	0.16 %-WM
0.33 %	0.32 %-Non-M	0.32 %-WM

The definition of attributes was the first stage of the CATA test and was conducted using the Repertory Grid method, recruiting a group of 10 untrained assessors. The option of using trained assessors was not considered, since the focus was only to raise the attributes perceived by consumers. They were informed about the objectives of this stage, aiming at a satisfactory conduct of the work. Four samples, among the six ones in Table 2, were chosen with greater differences in formulations to be evaluated in pairs by the assessors during repertory grid. For each pair of samples, consumers indicated the similarities and differences between them in relation to the sensory attributes, generating an initial list with the sensory attributes of the studied samples. This initial list of attributes was confirmed and changed in a focus group formed by the same group of assessors.

Then, 127 consumers participated in the acceptance and CATA tests. At CATA, participants were asked to select the sensory attributes that they considered appropriate to characterize the samples (GIACALONE et al., 2013). In order to minimize the effect of the order of attributes on the consumers' responses (ARES et al., 2013), forms were prepared with different orders of presentation of the attributes across consumers (MEYNER and CASTURA, 2016).

The results of the acceptance test of this stage were evaluated by ANOVA with the sources of variation SCG's oil concentration (fixed), microcapsules (fixed), concentration\*microcapsules interaction and consumer (random), followed by Fisher's test, at 5 % of significance.

The CATA results were evaluated by the frequencies at which the attributes were marked for each sample. The differences ( $p < 0.05$ ) in the frequencies of indication of each attribute among the samples were evaluated by Cochran's Q test (nonparametric test for binary data) (VARELA and ARES, 2012) followed by McNemar's test, at 5 % of significance. Correspondence analysis (CA), a multivariate analysis applied to frequency table data (ARES et al., 2013), including the test of independence between

rows and columns at 5% of significance, was also conducted. Possible effects (and their significance) of the sensory attributes evaluated on the samples' acceptance were evaluated by Penalty analysis (ISERLIYSKA et al., 2017). All statistical analyses were performed using the XLSTAT 2019.2.3 program (Addinsoft).

### **3 RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1 SCG's characterization in terms of lipid content**

The oil content was  $28.6 \% \pm 0.4$  (in 100 g of dry basis) and is in accordance with data reported by Ravindranath et al. (1972), Adans and Dougan (1985), Lago (2001) and Azevedo (2007) who obtained yields between 25 and 30 % of lipids. Page et al. (2017) reported a lower content (about 20 %) for espresso's SCG in capsules. The processing of espresso coffee beverage preparation reduces the SCG in terms of water-soluble compounds, so a higher percentage concentration of lipids may be expected.

#### **3.2 SCG processing to obtain the oil by hydroethanolic extraction**

The yield of hydroethanolic extraction from orbital shaking was  $28.1 \% \pm 0.3$ , in mass, similar to ether extract, and higher than the reported value by Freitas and Lago (2007), who obtained an ethanolic extract yield in about 17 % using the SCG from the industry of soluble coffee. Part of this difference can be attributed to the fact that the extraction process of the aforementioned authors was carried out with 100 % absolute ethanol, which does not favor the extraction of polar compounds as compared with the hydroethanolic extraction of this study.

Page et al. (2017) obtained an average yield of 16 % in SCG of blends of espresso coffee sold in capsules. The authors applied 100 % absolute ethanol to carry out the extraction. In the extraction carried out in this work, the hydroethanolic solution used in excess and at 70 °C favors the removal of polar compounds still retained in the residue, such as phenolic compounds that are associated with antioxidant activity.

##### **3.2.1 Hydroethanolic Extract's Characterization**

Oxidative stability measures the oil's resistance to oxidation under accelerated air flow conditions and high temperatures. The induction time obtained for SCG oil was approximately 0.24 h, considerably less than the typical data for refined oils (6 h). This indicates that the roasting, espresso coffee preparation and oil extraction processes, carried out at elevated temperatures, may have contributed drastically to reduce the oxidative stability of SCG oil.

Under the selected conditions for fractionation, approximately 50 % of the polar and non-polar fraction was obtained. This result indicates that the use of an ethanol:water solution (90:10) increases the recovery of the polar fraction from SCG as compared with hexane and absolute ethanol, according to results reported by Page et al., (2017).

### 3.3 Microencapsulation of SCG's ethanolic extract

From 300 g of total solids in the emulsion, about 140 g of dry mass (powder) was obtained (Figure 1). Thus the drying process yield was approximately 47 %. This result agreed with Getachew and Chun (2016) that reported between 40 and 80 % for microencapsulation of coffee oil. Frascareli et al., (2012) obtained about 60 % yield in microencapsulation, by spray drying, of roasted coffee oil with Arabic gum under 150 °C inlet air temperature and 30 % of total solids in the emulsion.



Figure 1. Microencapsulation of SCG's oil

#### 3.3.1 Oxidative stability of microencapsulated oil

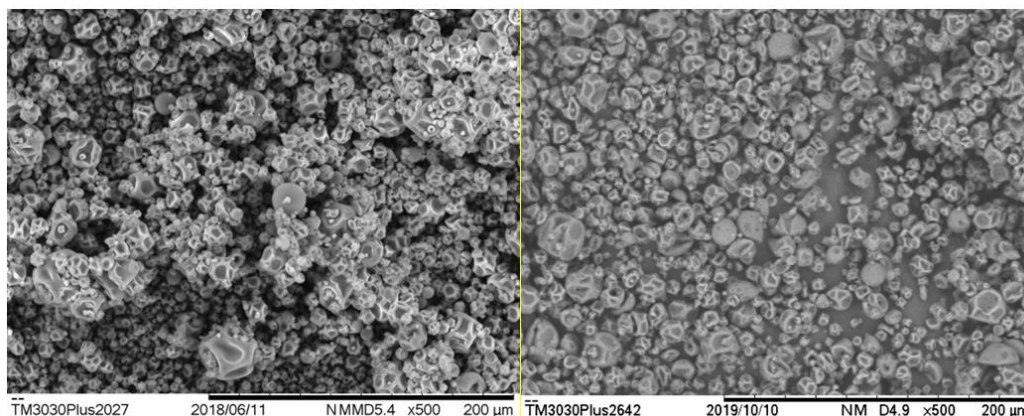
The oxidative stability of the microencapsulated oil was around 1.25 h, showing that the microencapsulation increased by more than 5 times the stability of the evaluated crude oil. In preliminary tests with oil microencapsulation performed only with capsul<sup>®</sup> as wall material, oxidative stability has doubled in relation to non-microencapsulated oil. Therefore, the grouping of the encapsulating characteristics of different wall materials improves the quality of the microencapsulation and enhances the stability of the microcapsule against oxidation (AGUIAR et al., 2016). Silva et al. 2015 achieved a 42 % increase in the oxidative stability of a blend of pomegranate and soybean oils encapsulated also with capsul<sup>®</sup> and Arabic gum.

Frascareli et al. (2012) reported an increase in the oxidative stability of microencapsulated roasted coffee oil using Arabic gum at room temperature. As submitted to storage at 60 °C, the microencapsulated oil proved to be more stable than non-microencapsulated, confirming the efficiency of microencapsulation in preventing lipid oxidation and, consequently, in increasing the shelf life of oils.

### 3.3.2 Microstructural analysis in Scanning Electron Microscope (SEM)

The physicochemical characteristics of the microencapsulated oil are mainly controlled by inlet air flow, inlet air temperature, and encapsulating material composition. Furthermore, the selection of the wall material is critical, since it protects the core during heating and increases yield by reducing stickiness.

In the images obtained by SEM with 500x magnification (Figure 2), it is possible to observe that the microcapsules are well aggregated both in the microencapsulation performed only with capsul® as wall material (left) and in the microencapsulation performed with capsul® + Arabic gum (right). The aggregation of microcapsules is an important factor and it is strongly influenced by the type of wall material used due to its direct influence on the fluidity and solubility of microcapsules at the time of their application in formulations.

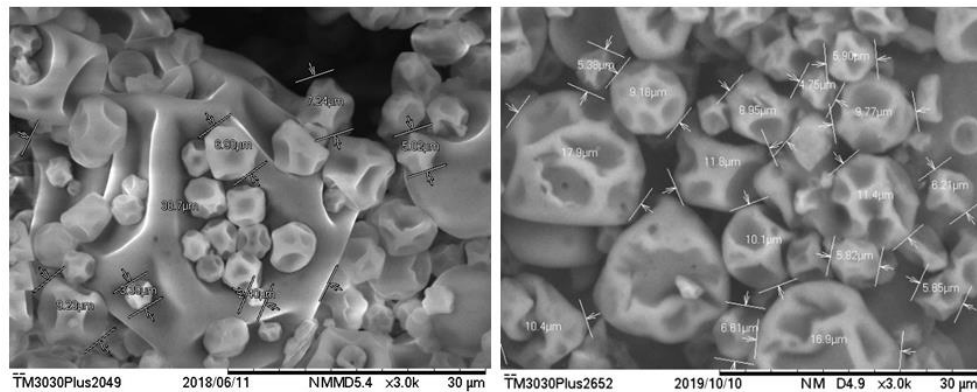


**Figure 2.** 500x magnification image of microencapsulated SCG's oil with capsul® (left) and capsul® + Arabic gum (right).

3000x magnification image (Figure 3) shows well-defined microcapsules with large cavities. Probably, these cavities are formed in the drying chamber, where the water evaporates instantly due to the high contact surface between the particles and the hot air. Some smaller cavities are seen in the same figures and are probably formed due to the foam of the emulsion. Emulsion stability is an essential factor for effective microencapsulation. However, such cavities do not indicate surface flaws that could cause the

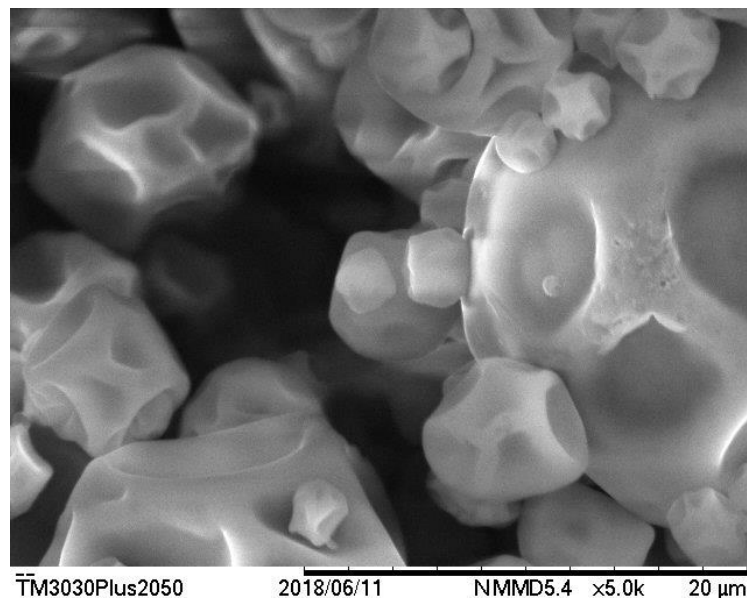
core to be exposed to atmospheric air. In Figure 3, it is also possible to observe a greater homogeneity in the particles size formed in the microencapsulation process using capsul® + Arabic gum.

The particle diameter ranged from 3 and 40 µm which is the usual size range of particles produced by spray drying (REDDY et al., 2019).



**Figure 3.** Cavities and particle sizes observed in a 3000x magnification image of SCG's microencapsulated oil with capsul® (left) and with capsul® + Arabic gum (right).

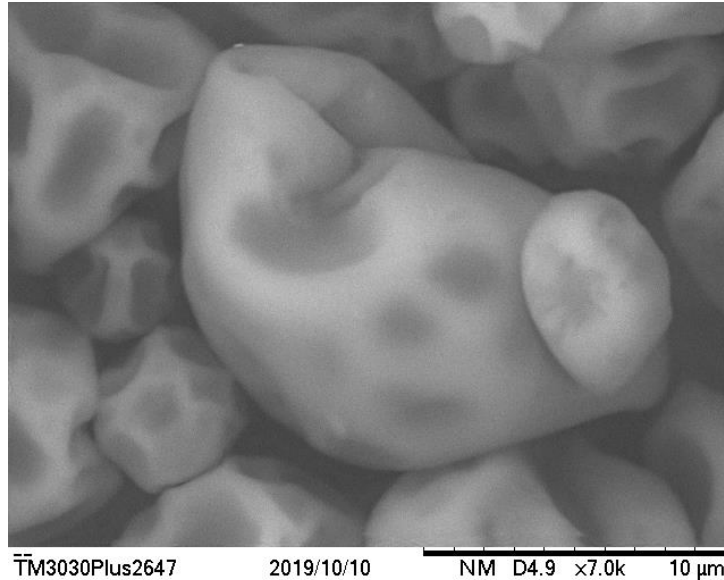
At 5000x magnification, grooves and cracks on the surface of some microcapsules formed only with capsul® can be observed (Figure 4), which shows that microencapsulation with a single wall material can form particles in which oil is not protected against oxidation caused by atmospheric air.



**Figure 4.** Imperfections on the surface of microcapsules formed with capsul® observed in an image with 5000x magnification.

On the other hand, the microcapsules formed with capsul® and Arabic gum did not present grooves or cracks in their surfaces, showing a more efficient microencapsulation due to the aggregation of the

encapsulating characteristics of both wall materials. At 7000x magnification, it was possible to observe rounded capsules, as shown in Figure 5, with smooth surfaces, indicating that the encapsulation process effectively created a physical protection to the core. Silva, et. al. 2015 also achieved well-formed microcapsules applying the same wall material for pomegranate and soybean oils' microencapsulation.



**Figure 5.** Surface of microcapsules formed with capsul® and Arabic gum with 7000x magnification.

### 3.4 Sensory Evaluation

#### 3.4.1 Acceptance Tests – Sensory Stage 1

Data from 125 consumers were considered in this analysis. Data from five participants were excluded due to incorrect or incomplete completion of the assessment forms.

Table 3 shows the acceptance means for OAL, appearance, aroma, flavor and texture. The source of variation (factor) "consumer" was used only to reduce the ANOVA's error, which would be higher without the application of this random factor. In other words, the analysis of variance is able to check the variation of the response variable due to the variation of the independent variable (fixed factor "juice"), excluding the variation caused by consumers.

**Table 3.** Acceptance means\* (n = 125). ANOVA with two sources of variation (sample, fixed factor and consumer, random factor).

Juice	OAL	Appearance	Aroma	Flavor	Texture
JWN	6.3 a	6.2 a	6.8 a	6.2 a	7.0 a
CJ	5.2 b	4.2 b	6.0 bc	5.7 b	4.8 b
JWV	4.9 b	3.8 c	5.3 c	5.3 b	4.3 c
JWCo	4.6 c	3.8 c	6.1 ab	4.8 c	3.6 d
JWC	4.1 d	3.7 c	5.5 bc	3.9 d	3.8 d
p (ANOVA)	<0.0001	< 0.0001	<0.001	<0.0001	<0.0001

\*Different letters in the same column indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5% significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely". The juice codes are shown in Table 1.

For the appearance, flavor and texture, the acceptance means varied between 3 and 7 on the scale, showing variability in the acceptance between the terms "dislike moderately" and "like moderately". For OAL, the variation of the averages corresponds to the acceptance between "dislike slightly" and "like slightly" and for aroma (5 to 7), between "indifferent" and "like moderately".

The most accepted juice was JWN whose composition is water, cocoa pulp, vanilla aroma and caramel. It is noteworthy that the JWN differed from all other juices ( $p < 0.05$ ) regarding the attributes OAL, appearance, flavor and texture, besides being the only juice that had all its acceptance attributes in the region of acceptance of the scale. However, for the aroma attribute, JWN did not statistically differ ( $p > 0.05$ ) from the JWCo juice, which is composed of water, caramel, vanilla aroma and Brazil nut.

#### 3.4.1.1 Cluster Analysis (OAL)

A cluster analysis was also performed in order to verify possible changes in acceptance considering groups of consumers with different acceptance profiles. The segmentation (or grouping analysis) is done to group observations into groups that are more homogeneous within themselves and more heterogeneous among themselves, compared to the total group of observations (NÆS; BROCKHOFF; TOMIC, 2010). In this case, the observations are the consumers, who were segmented in relation to their OAL for the five juices.

Two groups were obtained (groups 1 and 2 with 51 and 74 consumers, respectively). For splitting assessors into subgroups, it is recommended that each group contains at least 40 to 50 assessors (MACFIE, 2007).

Table 4 presents the acceptance means of OAL, flavor and texture for the combinations of factor levels (segmented group and juice), since these were the acceptance attributes in which there were significant

interactions ( $p < 0.05$ ) between juice and segmented group. Still the JWN was the most accepted juice by both groups. In other words, the segmentation did not influence the most accepted juice, and the significant interaction plays a role only for subsequent juices in the groups' acceptance orders. In fact, regarding OAL, the interaction between segmented group and juice is reflected only in the third most accepted juices between groups. These results confirm that the JWN is the most accepted regardless the segmented group.

**Table 4.** Acceptance means\* (n = 125) for combinations of factor levels (segmented group and juice).

<b>Interação Amostra*grupo</b>	<b>OAL</b>	<b>Flavor</b>	<b>Texture</b>
JWN *2	6.8 a	6.7 a	7.2 a
CJ *2	5.8 b	6.3 ab	5.5 c
JWN *1	5.6 bc	5.5 c	6.7 b
JWCo *2	5.8 b	5.9 bc	4.7 de
JWV *2	5.7 b	5.8 bc	5.1 cd
JWC *2	5.1 c	4.6 d	4.5 e
CJ *1	4.2 d	4.7 d	3.6 f
JWV *1	3.8 d	4.4 d	3.1 fg
JWCo *1	2.8 e	3.1 e	2.1 h
JWC *1	2.7 e	2.8 e	2.8 g
p (ANOVA)	< 0.0001	0.012	< 0.0001

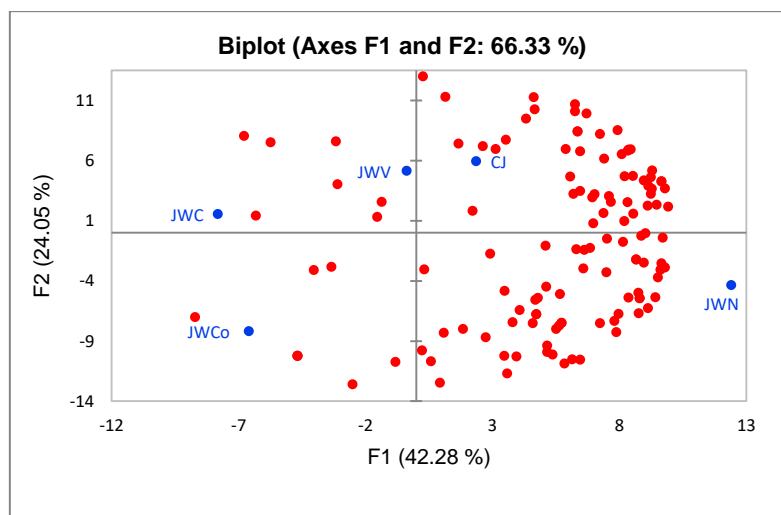
\*Different letters in the same column indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely". The juice codes are shown in Table 1.

The juice-group interaction was not significant ( $p > 0.05$ ) for the appearance and aroma attributes, which presented p values equal to 0.260 and 0.493 respectively. For this reason, these results are not shown, however the JWN was the most accepted juice, regardless the group, according to Table 3.

#### **3.4.1.2 Internal Preference Mapping**

An internal preference mapping with OAL data was also obtained and it clearly showed the preference of the vast majority of consumers for the JWN sample. The map indicates, in imagery, the acceptance orders already demonstrated in the data previously presented (Figure 6).





**Figure 6. Internal preference mapping (n = 125) of OAL for the five juices.**  
The juice codes are shown in Table 1.

### 3.4.2 Check-All-That-ApPLY (CATA) and Acceptance Tests - Sensory stage 2

#### 3.4.2.1 Acceptance Test

The most accepted juice in the previous stage (JWN) was used as a basis to verify the effect of oil concentration and the use of microcapsules on the descriptive profile and sensory acceptance. Data from 125 consumers were considered for analysis because data from two participants were excluded due to incomplete completion of the forms. Both oil concentration and microcapsules were significant ( $p < 0.0001$  and  $p = 0.002$ , respectively) for OAL and the interaction between these factors was not significant ( $p = 0.382$ ). Therefore, the effects are separately shown in Tables 5 and 6.

**Table 5.** Acceptance means\* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - OAL.

SCG's oil concentration	Means
0 %	6.4 a
0.16 %	5.7 b
0.32 %	5.3 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 6.** Acceptance means\* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - OAL.

Microcapsules	Means
With	5.9 a
Without	5.6 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to ANOVA, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

The acceptance means ranged between 5.3 and 6.4 for oil concentration, showing variability in the acceptance between the terms "Indifferent" and "like slightly". The variation for microcapsules stayed in the same range of the scale of oil concentration. Samples without SCG's oil and with microcapsules showed greater ( $p < 0.05$ ) acceptance for OAL. The increase of oil concentration and the absence of microcapsules caused a significant decrease ( $p < 0.05$ ) in the acceptance means.

For appearance attribute, the factors oil concentration ( $p < 0.0001$ ) and microcapsules ( $p < 0.0001$ ) and also the interaction between them were significant ( $p < 0.000$ ). The juices with microcapsules presenting 0 % and 0.16 % of SCG's oil had greatest acceptance and did not differ statistically as shown in Table 7.

**Table 7.** Acceptance means\* (n = 125) for interaction between oil concentration\*microcapsules - Appearance.

<b>Interaction oil concentration*microcapsules</b>	<b>Means</b>
Oil (%) - 0*with microcapsules	6.3 a
Oil (%) - 0.16*with microcapsules	6.1 ab
Oil (%) - 0* without microcapsules	5.9 b
Oil (%) - 0.32*with microcapsules	5.8 b
Oil (%) - 0.16*without microcapsules	4.8 c
Oil (%) - 0.32*without microcapsules	4.5 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

The attributes aroma and texture had the factors oil concentration ( $p < 0.0001$  for both attributes) and microcapsules ( $p < 0.005$  and  $p < 0.0001$ , respectively) with significant effects for samples' acceptance. The interaction between the factors were not significant for both attributes ( $p = 0.097$  and  $p = 0.297$ , respectively).

In both acceptance attributes, the samples with 0 % of oil showed greatest means ( $p < 0.05$ ) than the concentrations 0.16 and 0.32 %. These two levels did not present statistically significant difference ( $p > 0.05$ ) between them (Table 8 and Table 10). Still analyzing aroma and texture attributes, the means for presence and absence of microcapsules also differed and samples with microcapsules showed the greatest acceptances (Table 9 and Table 11).

**Table 8.** Acceptance means\* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Aroma.

SCG's oil concentration	Means
0	6.4 a
0.16	6.0 b
0.32	6.0 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 9.** Acceptance means\* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - Aroma.

Microcapsules	Means
With	6.3 a
Without	6.0 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to ANOVA, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 10.** Acceptance means\* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Texture.

SCG's oil concentration	Means
0	6.6 a
0.16	6.2 b
0.32	6.1 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 11.** Acceptance means\* (n = 125) for presence/absence of microcapsules (fixed effect as a source of variation) - Texture.

Microcapsules	Means
With	6.5 a
Without	6.1 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to ANOVA, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

On the other hand, for the attribute flavor, only the variable oil concentration was significant for the sample's acceptance ( $p < 0.0001$ ). The means of three levels differed statistically and the higher the oil concentration, the lower the acceptance (Table 12).

**Table 12.** Acceptance means\* (n = 125) for SCG's oil concentration (fixed effect as a source of variation) - Flavor.

SCG's oil concentration	Means
0	6.3 a
0.16	5.4 b
0.32	5.0 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

### 3.4.2.2 Cluster Analysis (OAL)

After segmentation in this stage, two groups were obtained: group 1 with 85 consumers and group 2 with 40 ones. For splitting into three groups, one of them presented only 26 consumers, which is considered a low number for some tests (DUTCOSKY, 2013), so it was decided to analyze the segmented acceptance in 2 groups.

In group 1, both oil concentration and microcapsules were significant ( $p < 0.0001$  and  $p = 0.001$ , respectively) for OAL and the interaction between these factors was not significant ( $p = 0.476$ ). Table 13 and Table 14 show the same profile of results before the segmentation. The means differed statistically among the levels of the variables and the higher acceptances were obtained by the samples with 0 % of oil and with presence of microcapsules. However, the acceptance of group 1 was higher for both variables if compared to the whole group ( $n = 125$ ). Oil concentration achieved "Like moderately" while microcapsules almost achieved the same acceptance.

**Table 13.** Acceptance means\* ( $n = 85$ ) for SCG's oil concentration in group 1 - OAL.

SCG's oil concentration	Means
0	7.1 a
0.16	6.4 b
0.32	6.0 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 14.** Acceptance means\* ( $n = 85$ ) for presence/absence of microcapsules in group 1 - OAL.

Microcapsules	Means
With	6.7 a
Without	6.3 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to ANOVA, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

In group 2 just oil concentration was significant ( $p < 0.0000$ ) for OAL. Still the samples with 0 % concentration were the most accepted by both groups. In other words, the segmentation did not influence the most accepted samples considering OAL, even though the means were lower (5.1 for samples without oil) if compared with group 1. Moreover, the means of 0.16 and 0.32 % of SCG's oil concentration did not statistically differ between them.

For the appearance attribute, the interaction between oil concentration and presence/absence of microcapsules was significant for both groups 1 and 2 ( $p = 0.005$  and  $p = 0.023$ , respectively). In group 1 (Table 15), the sample with 0 % oil with microcapsules was the most accepted and did not differ

statistically from sample with 0.16 % oil with microcapsules, configuring the same behavior in the result for this attribute before segmentation. In group 2 (Table 16), the sample with 0.16 % oil and microcapsules was the most accepted, not differing statistically from other 3 samples: 0 % oil with microcapsules, 0.32 % oil with microcapsules and 0 % oil without microcapsules.

**Table 15.** Acceptance means\* (n = 85) for interaction between oil concentration\*microcapsules – Appearance – Group 1.

<b>Interaction oil concentration*microcapsules</b>	<b>Means</b>
Oil (%) - 0* with microcapsules	7.0 a
Oil (%) - 0.16* with microcapsules	6.7 a,b
Oil (%) - 0* without microcapsules	6.5 b
Oil (%) - 0.32* with microcapsules	6.4 b
Oil (%) - 0.16* without microcapsules	5.3 c
Oil (%) - 0.32* without microcapsules	5.0 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 16.** Acceptance means\* (n = 40) for interaction between oil concentration\*microcapsules – Appearance – Group 2.

<b>Interaction oil concentration*microcapsules</b>	<b>Means</b>
Oil (%) - 0.16* with microcapsules	5.0 a
Oil (%) - 0* with microcapsules	4.8 a
Oil (%) - 0.32* with microcapsules	4.7 a
Oil (%) - 0* without microcapsules	4.6 a
Oil (%) - 0.16* without microcapsules	3.5 b
Oil (%) - 0.32* without microcapsules	3.4 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

For aroma, the interaction between the variables was not significant in group 1 ( $p=0.285$ ). The means of acceptance regarding 0 % oil concentration was higher and differed statistically of 0.32 and 0.16 % (Table 17). Samples with microcapsules were the most accepted and presented significant statistical difference in relation to samples without microcapsules (Table 18).

**Table 17.** Acceptance means\* (n = 85) for SCG's oil concentration in group 1 - Aroma.

<b>SCG's oil concentration</b>	<b>Means</b>
0	6.8 a
0.32	6.4 b
0.16	6.4 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 18.** Acceptance means\* (n = 85) for presence/absence of microcapsules in group 1 - Aroma.

Microcapsules	Means
With	6.7 a
Without	6.4 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to ANOVA, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

For group 2, just oil concentration was significant for sample's acceptance ( $p=0.042$ ). The samples with 0 % and 0.16 % of oil were the most accepted without significant statistical difference between them (Table 19). Acceptance means in group 1 were higher than those in group 2, that is, consumers in group 2 were more stringent than those in group 1.

**Table 19.** Acceptance means\* (n = 40) for SCG's oil concentration in group 2 - Aroma.

SCG's oil concentration	Means
0	5.6 a
0.16	5.3 a,b
0.32	5.0 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

The results profile for flavor attribute were similar in total of consumers, group 1 ( $p<0.0001$ ) and group 2 ( $p<0.0001$ ) once only the variable oil concentration was significant for samples acceptance. The three results showed a greatest acceptance for samples with 0 % of oil concentration (Table 12, Table 20 and Table 21) followed by the samples with an increase of oil concentration. These results showed that the consumers preferred the samples without SCG's oil, regardless the segmentation. In group 1, the means of each level had significant statistical difference from the others while in the group 2, samples with 0.16 and 0.32 % did not differ. Every mean in group 1 was in the acceptance region of the scale, while every mean in group 2 was in the rejection region.

**Table 20.** Acceptance means\* (n = 85) for SCG's oil concentration – Group 1 - Flavor.

SCG's oil concentration	Means
0	7.1 a
0.16	6.2 b
0.32	5.7 c

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

**Table 21.** Acceptance means\* (n = 40) for SCG's oil concentration – Group 2 - Flavor.

SCG's oil concentration	Means
0	4.7 a
0.16	3.7 b
0.32	3.5 b

\*Different letters indicate that acceptance means statistically differ according to Fisher's test, at 5 % significance level using a 9-point structured hedonic scale from "dislike extremely" to "like extremely".

The interaction between the variables was not significant in group 1 for texture ( $p=0.176$ ). In group 2, only oil concentration was significant ( $p=0.006$ ) for the acceptance means of the same attribute. In group 1, samples with 0 % and 0.16 % of oil were the most accepted without statistical difference between them. Moreover, the samples with microcapsules were also the most accepted achieving the region of "like moderately" in the scale (7.0) with significant statistical difference from the means presented by samples without microcapsules. In group 2, the samples with 0 % and 0.32 % of oil presented the highest acceptances without statistical difference between them. However, the means were lower than the observed in the group 1 ("neither like nor dislike" in the scale, 5.0) showing the same profile of group 2's responses such as it could be seen for aroma attribute.

### 3.4.2.3 Check-All-That-apply (CATA)

In the Repertory Grid step, the group of 10 untrained assessors determined 22 attributes divided into the categories: appearance (6 attributes), aroma (5 attributes), flavor (9 attributes) and texture (2 attributes).

From the minimum number recommended by Ares et al. (2014), between 60 and 80 consumers, the CATA was carried out with 127 consumers and data from 125 were considered for analyses. The number of consumers was considerably higher than the minimum recommended so that, after segmentation into groups, it was possible to carry out valid statistical analyses (MACFIE, 2007). Although segmentation was not a main objective, CATA was carried out in conjunction with the acceptance test, that is, the minimum number of consumers should meet both tests and the acceptance test requires a minimum number greater than CATA. The absolute frequencies of each attribute in the samples, the indications of statistical differences ( $p<0.05$ ) and the p values are in Table 22.

**Table 22.** Absolute frequencies\* of attributes in the samples\*\* – CATA (n=125).

Attributes	0 % Non-M	0.16 % WM	0.32 % WM	0.16 % Non- M	0.32 % Non-M	0 % WM	P< (Cochran's Q)
Pres. of particles	26 a	41 a	35 a	106 b	109 b	25 a	0.000
Brown color	0 a	17 b	53 c	15 b	21 b	0 a	0.000
Opaque	62 ab	61 ab	66 b	48 ab	45 a	59 ab	0.001
Beige color	93 bc	100 c	63 a	86 bc	78 ab	99 bc	0.000
Pres.of bubbles	57 b	11 a	12 a	5 a	7 a	12 a	0.000
Pres. Of lumps	15 ab	8 ab	5 a	20 ab	21 b	9 ab	0.000
Coffee aroma	5 a	60 bc	80 c	53 b	76 c	7 a	0.000
Vanilla aroma	87 b	45 a	33 a	47 a	30 a	88 b	0.000
Caramel aroma	35	37	36	29	29	34	0.682
Cocoa aroma	9 a	17 a	17 a	24 a	20 a	10 a	0.006
Sweet aroma	56 b	36 ab	32 a	46 ab	40 ab	55 b	0.000
Astringency	14	14	19	18	20	13	0.475
Sweet aftertaste	34 b	20 ab	17 ab	14 a	19 ab	31 ab	0.000
Acid taste	54	60	52	55	55	52	0.843
Vanilla flavor	71 b	24 a	19 a	27 a	30 a	65 b	0.000
Bitter taste	11 a	33 bc	51 c	32 b	33 bc	13 a	0.000
Caramel flavor	29 ab	32 ab	34 b	17 a	24 ab	34 b	0.025
Cocoa flavor	11 a	13 a	21 a	21 a	20 a	11 a	0.023
Coffee flavor	9 a	61 b	80 b	65 b	68 b	5 a	0.000
Sweet taste	66 b	51 ab	37 a	53 ab	40 a	68 b	0.000
Lumps in the mouth	13 ab	4 a	8 ab	13 ab	17 b	4 ab	0.002
Viscous	95	99	91	102	92	96	0.208

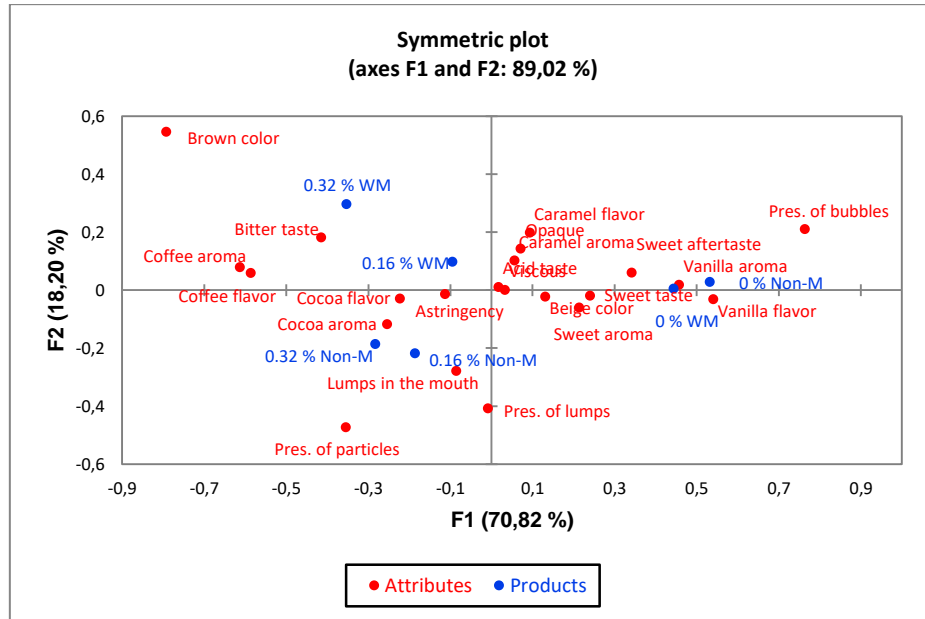
\*Different letters on the same row indicate that the frequencies statistically differ at the 5% level of significance by the Cochran's Q test, followed by the McNemar test.

\*\* For sample codes see Table 2

There was no statistical difference ( $p > 0.05$ ) among the samples in 4 attributes: Caramel aroma, Astringency, Acid taste and Viscous. Regarding the attributes Cocoa aroma and Cocoa flavor there was at least one statistical difference between two samples ( $p < 0.05$  for the Cochran's Q test), but it was not possible to identify those two samples in the posteriori test ( $p > 0.05$  for the McNemar's test). In this way, it can be said that the discrimination occurred in at least 2 levels, but not identified. Consumers were therefore able to discriminate samples by 2 or 3 levels of difference in 18 out of the 22 attributes.

Figure 7 shows the CATA's correspondence analysis (CA) for whole consumers (n=125). The test of independence between rows and columns showed that rows and columns are dependent ( $p < 0.0001$ ).





**Figure 7.** Correspondence Analysis (CA) for the total group (n=125) of CATA's data\* (p < 0.0001)  
\*For sample codes see Table 2.

#### 3.4.2.4 CATA after segmentation

There was no statistical difference (p > 0.05) among the samples in the same 4 attributes observed before segmentation and also for Caramel flavor, totaling 5 attributes. Regarding the attributes Opaque, Sweet aroma, Sweet aftertaste and Cocoa flavor there was a statistical difference (p < 0.05 for the Cochran's Q test), but it was not possible to identify the difference in the McNemar's test (p > 0.05). For these attributes the discrimination occurred in at least 2 levels of difference, but not identified. Consumers of group 1 discriminated samples by 2 or 3 levels of difference in 17 out of the 22 attributes, showing a similar behavior if compared to the whole group before segmentation (Table 23).

**Table 23.** Absolute frequencies\* of attributes in the samples\*\* for group 1 – CATA (n=85).

Attributes	0 % Non-M	0.16 % WM	0.32 % WM	0.16 % Non-M	0.32 % Non-M	0 % WM	P< (Cochran's Q)
Pres. of particles	14 a	25 a	19 a	71 b	73 b	16 a	0.000
Brown color	0 a	9 a	32 b	8 a	9 a	0 a	0.000
Opaque	39 a	44 a	44 a	32 a	30 a	43 a	0.008
Beige color	57 ab	68 b	43 a	55 ab	53 ab	63 b	0.000
Pres. of bubbles	44 b	7 a	8 a	3 a	3 a	9 a	0.000
Pres. Of lumps	9 ab	5 ab	3 a	13 ab	17 b	3 a	0.000
Coffee aroma	3 a	42 bc	51 c	32 b	52 c	5 a	0.000
Vanilla aroma	62 b	31 a	20 a	34 a	20 a	64 b	0.000
Caramel aroma	19	25	22	17	18	16	0.501
Cocoa aroma	5 ab	9 ab	13 ab	17 b	12 ab	3 a	0.001
Sweet aroma	39 a	24 a	28 a	32 a	27 a	41 a	0.008
Astringency	9	7	11	10	11	3	0.139
Sweet aftertaste	19 a	10 a	11 a	10 a	11 a	21 a	0.016
Acid taste	39	41	36	37	37	35	0.895
Vanilla flavor	48 b	18 a	13 a	21 a	17 a	50 b	0.000
Bitter taste	8 a	20 ab	32 b	24 b	24 b	9 a	0.000
Caramel flavor	17	22	22	12	14	19	0.218
Cocoa flavor	5 a	7 a	15 a	13 a	12 a	5 a	0.005
Coffee flavor	7 a	38 b	53 b	45 b	45 b	2 a	0.000
Sweet taste	46 b	33 ab	24 a	36 ab	26 a	45 b	0.000
Lumps in the mouth	9 ab	3 a	6 ab	10 ab	14 b	4 ab	0.010
Viscous	65	67	64	70	60	65	0.282

\*Different letters on the same row indicate that the frequencies statistically differ at the 5% level of significance by the Cochran's Q test, followed by the McNemar test.

\*\* For sample codes see Table 2

In group 2, there was no statistical difference ( $p > 0.05$ ) among the samples in 11 attributes as it could be seen in Table 24. For the attributes Presence of bubbles and Sweet aftertaste there was a statistical difference ( $p < 0.05$  for the Cochran's Q test), but it was not possible to identify the difference in the McNemar's test ( $p > 0.05$ ). So, consumers of group 2 showed a lower power of discriminate the samples compared to group 1, once only half attributes (11 out of 22) differed among the six samples in at least 2 levels.

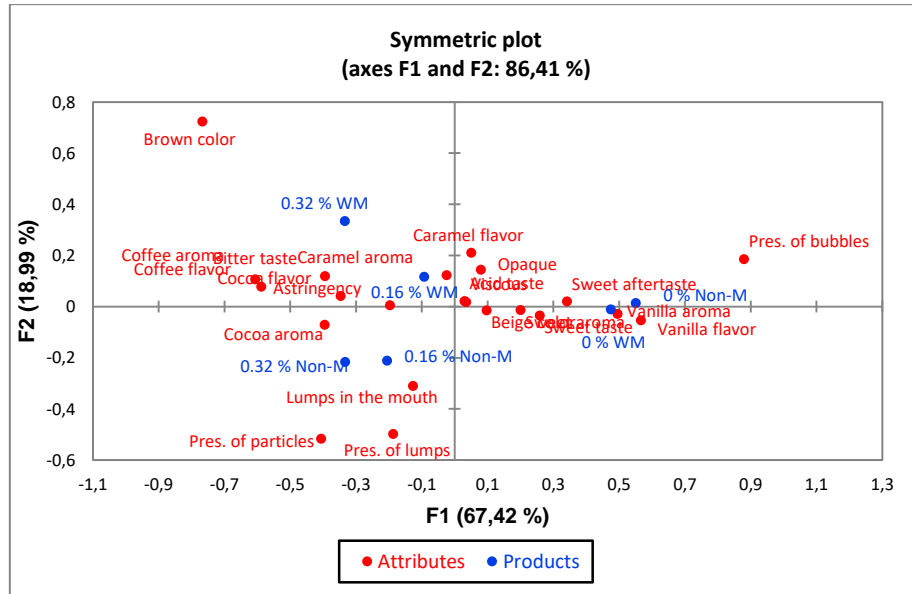
**Table 24.** Absolute frequencies\* of attributes in the samples\*\* for group 2 – CATA (n=40).

Attributes	0 % Non-M	0.16 % WM	0.32 % WM	0.16 % Non-M	0.32 % Non-M	0 % WM	P< (Cochran's Q)
Pres. of particles	12 a	16 a	16 a	35 b	36 b	9 a	0.000
Brown color	0 a	8 ab	21 b	7 ab	12 b	0 a	0.000
Opaque	23	17	22	16	15	16	0.055
Beige color	36 b	32 b	20 a	31 ab	25 ab	36 b	0.000
Pres. of bubbles	13 a	4 a	4 a	2 a	4 a	3 a	0.000
Pres. Of lumps	6	3	2	7	4	6	0.384
Coffee aroma	2 a	18 b	29 b	21 b	24 b	2 a	0.000
Vanilla aroma	25 b	14 ab	13 a	13 ab	10 a	24 ab	0.000
Caramel aroma	16	12	14	12	11	18	0.334
Cocoa aroma	4	8	4	7	8	7	0.416
Sweet aroma	17 b	12 ab	4 a	14 ab	13 ab	14 ab	0.005
Astringency	5	7	8	8	9	10	0.631
Sweet aftertaste	15 a	10 a	6 a	4 a	8 a	10 a	0.010
Acid taste	15	19	16	18	18	17	0.907
Vanilla flavor	23 b	6 a	6 a	6 a	13 ab	15 ab	0.000
Bitter taste	3 a	13 ab	19 b	8 ab	9 ab	4 a	0.000
Caramel flavor	12	10	12	5	10	15	0.072
Cocoa flavor	6	6	6	8	8	6	0.929
Coffee flavor	2 a	23 b	27 b	20 b	23 b	3 a	0.000
Sweet taste	20	18	13	17	14	23	0.058
Lumps in the mouth	4	1	2	3	3	0	0.272
Viscous	30	32	27	32	32	31	0.326

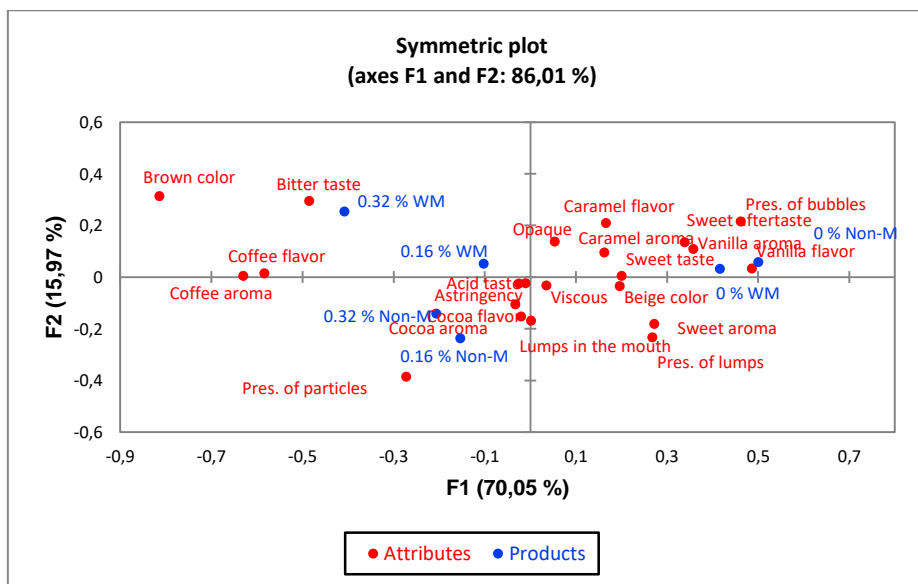
\*Different letters on the same row indicate that the frequencies statistically differ at the 5% level of significance by the Cochran's Q test, followed by the McNemar test.

\*\* For sample codes see Table 2

Correspondence analyses were also elaborated considering the segmented groups of consumers (Figure 8 and Figure 9). The tests of independence between rows and columns showed that rows and columns are dependent ( $p < 0.0001$ ) in both groups 1 and 2.



**Figure 8.** Correspondence Analysis (CA) for the group 1 (n=85) of CATA's data ( $p < 0.0001$ )  
\*For sample codes see Table 2.



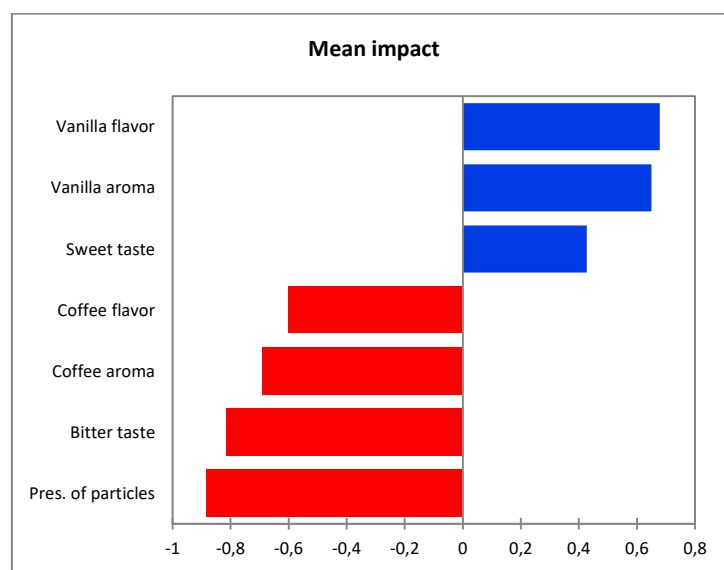
**Figure 9.** Correspondence Analysis (CA) for the group 2 (n=40) of CATA's data\* ( $p < 0.0001$ )  
\*For sample codes see Table 2.

In the 3 Figures presenting the correspondence analyses (whole group, group 1 and group 2) (Figures 7, 8 and 9), it is possible to perceive a similar profile in the distribution of samples and attributes. The 0 % WM and 0 % Non-M samples are closer to each other and closer to the same attributes. On the other hand, the samples 0.32 % WM and 0.32 % Non-M are also close to each other, and closer to other attributes. It is worth mentioning that samples with 0 % oil and 0.32 % oil presented considerably different acceptances.

### 3.4.2.5 Effects of sensory attributes on acceptance means

Since this study obtained the consumer discrimination profile in the CATA test, it is important to assess the effects of attributes on the acceptance means both in the total universe of CATA participants and in the segmented groups. This assessment aims to observe whether the drivers of liking and disliking are the same or different.

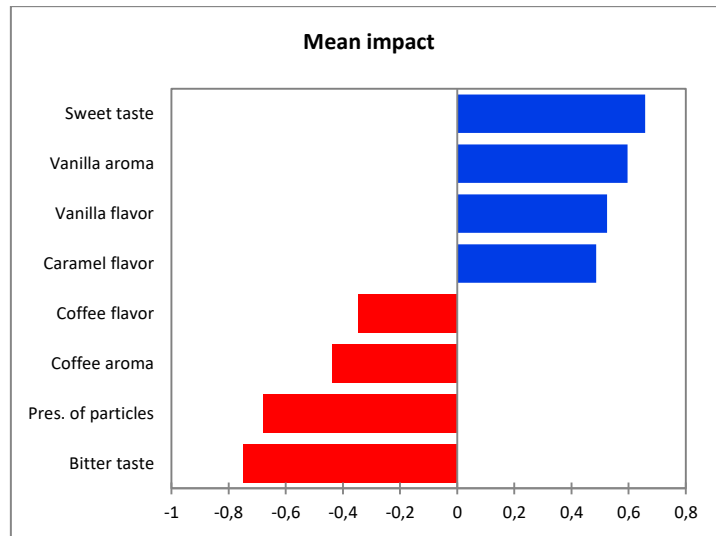
Figure 10 presents the effects of the attributes with significant influence ( $p < 0.05$ ) on the acceptance means (OAL) taking into account the absolute frequencies in the CATA for the total group. Three attributes showed positive influence (blue) while 4 showed negative influence (red).



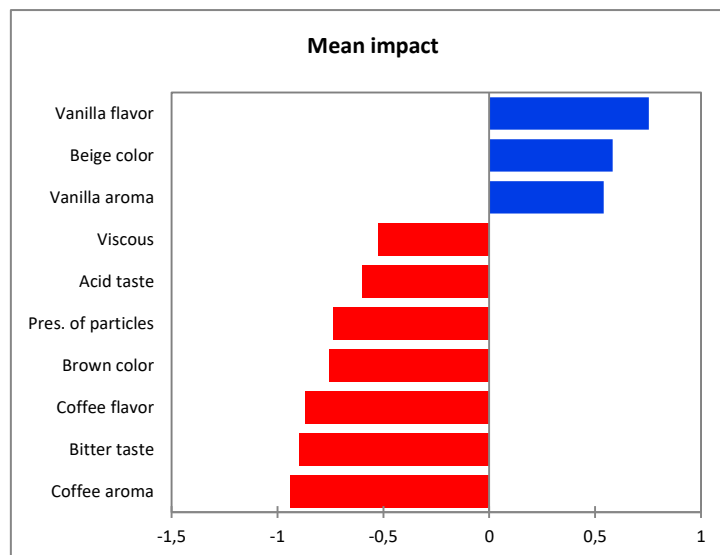
**Figure 10.** Influence ( $p < 0.05$ ) of attributes\* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for the whole group ( $n = 125$ ).

The microencapsulation was not able to mask the attributes related to the incorporation of oil, such as coffee aroma and flavor, and mainly the bitter taste, which may have contributed to a reduction in acceptance. These attributes were drivers of disliking probably due to an unusual combination of flavors for consumers (mixed juices with coffee). Dziki et al. (2015) reported that the substitution of 3 % of wheat flour by SCG's in bread production has increased the acceptance regarding overall liking. Similar results were obtained by Pasrija et al. (2015) with incorporation of green tea extract microencapsulated with maltodextrin in the manufacture of breads.

In relation to the segmented groups, group 1 had 4 attributes with positive influence and 4 with negative influence while group 2 had 3 attributes with positive influence and 7 with negative influence (Figure 11 and Figure 12).



**Figure 11.** Influence ( $p < 0.05$ ) of attributes\* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for group 1 (n = 85).



**Figure 12.** Influence ( $p < 0.05$ ) of attributes\* (CATA) on acceptance (Overall Liking) for group 2 (n = 40).

The vanilla flavor attribute appears as a driver of liking in all Figures, while sweet taste appears for the whole group and group 1. Coffee flavor, coffee aroma and bitter taste were attributes that caused rejection both for the total universe of consumers and for segmented groups. The intensities' influences of the drivers of disliking are similar in all Figures, however in group 2 there is a greater number of drivers of disliking, which corroborate with the hypothesis that group 2 is more demanding than group 1.

Subtil et al. (2014) reported that microencapsulation with Arabic gum as the encapsulant is efficient in attenuating or masking the bitter taste of casein hydrolysate dissolved in water. This behavior was not observed in the present study, since in the 3 CAs it was observed that the samples with 0.16 and 0.32 % of SCG's microencapsulated oil were more associated with the bitter taste in comparison with samples of

the same oil concentrations but without microcapsules. Moreover, the addition of oil decreased the acceptance means and microencapsulating this oil did not eliminate/masked this effect, once there was no significant interaction effect between oil concentration and presence/absence of microcapsules.

It is important to note that Subtil et al. (2014) performed the microencapsulation only with Arabic gum, differently from this work that used this wall material in a smaller proportion together with capsul<sup>®</sup>. Furthermore, the juices studied in the present work have cocoa pulp in their formulation, which reduces the pH when compared to pure water. This change in the pH may have influenced the solubilization of the microcapsules.

Martinez-Saez et al. (2017) and Aguilar-Raymundo et al. (2019) used SCG's in cookie formulations in order to enrich them both nutritionally and sensorially. In both studies, cookies enriched with SCG presented high performances in acceptance tests.

#### **4 CONCLUSIONS**

The SCG oil obtained using hydroethanolic solution is rich in lipids and presented a high polar fraction that contains the bioactive and sensory compounds of interest.

Microencapsulation of SCG's oil with Arabic gum and capsul<sup>®</sup> can be used for production of particles to be incorporated in food formulations. The microcapsules showed to be five times more stable against oxidation in comparison to the crude oil.

The SEM images allowed a safe analysis of the efficiency of the microencapsulation process by spray drying and confirming its quality as a consequence of the oxidation stability increase.

The six juice formulations with microencapsulated and non-microencapsulated SCGs oil were described by the absolute frequencies of 22 sensory attributes of appearance, aroma, flavor and texture. The consumers were able to differentiate the samples ( $p < 0.05$ ) in 2 or 3 levels for 18 attributes.

Juices with 0 % SCGs oil and with the presence of microcapsules were the most accepted by consumers.

It was also observed that, by segmenting consumers into two groups, one of them proved to be less demanding, generating higher acceptance means. This group was also more discriminative, differentiating the samples in 17 out of the 22 sensory attributes while the other group differentiated the samples in only half of the attributes (11).

The 0 % WM and 0 % Non-M juices were more associated to each other and also to the same attributes. On the other hand, the juices 0.32 % WM and 0.32 % Non-M also have stronger associations, and are

related to other attributes. Juices with 0 % oil and 0.32 % oil presented considerably different acceptances.

Moreover, the microencapsulation was not able to mask the attributes related to the incorporation of oil, such as coffee aroma and flavor, and mainly the bitter taste, which were drivers of disliking both for the total universe of consumers and for segmented groups. This took place probably due to an unusual combination of flavors for consumers.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors acknowledge the School of Chemistry's Post Graduation Program at Federal University of Rio de Janeiro (EPQB/UFRJ) and the Federal Institute of Education, Science and Technology of Rio de Janeiro (IFRJ) for supporting the research.



**REFERENCES**

- ADANS, M.R. & DOUGAN, Waste Products In: CLARKE, R.J. & MACRAE, R. Coffee: Technology, v.2, Elsevier Applied Science, London, p. 282-291, 1985.
- AGUIAR, J.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Microencapsulation of natural antioxidants for food application – The specific case of coffee antioxidants – A review. Trends in Food Science and Technology, v. 58, p. 21–39, 2016.
- AHN, J. H, Kim , Y.P. ; Lee , Y.M. ; Seo , E.M. ; Lee , K.W. ; Kim , H.S. . Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. Food Chemistry, v. 107, n. 1, p. 98–105, 2008.
- AGUILAR-RAYMUNDO, V.G., SÁNCHEZ-PÁEZ, R., GUTIÉRREZ-SALOMÓN, A.L., BARAJAS-RAMÍREZ, J. A., Spent coffee grounds cookies: Sensory and texture characteristics, proximate composition, antioxidant activity, and total phenolic content. Journal of Food Processing and Preservation, 43(12), pp.n/a-n/a, 2019.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemist. Official methods of analysis, EUA, 2004.
- AOCS – American Oil Chemist’s Society. Official methods of analysis, EUA, 2001.
- ARES, G.; JAEGER, S. R. Check-all-that-apply questions: Influence of attribute order on sensory product characterization. Food Quality and Preference, v. 28, n. 1, p. 141–153, 2013.
- ARES, G. JAEGER, S. R., BAVA, C. M., CHHEANG, S. L., JIN, D., GIMENEZ, A., VIDAL, L., FISZMAN, S. M., VARELA, P. CATA questions for sensory product characterization: Raising awareness of biases. Food Quality and Preference, v. 30, n. 2, p. 114–127, 2013.
- ARES, G., ETCHEMENDY, E., ANTUNEZ, L., VIDAL, L., GIMENEZ, A., JAEGER, S. R. Visual attention by consumers to check-all-that-apply questions: Insights to support methodological development. Food Quality and Preference, 32, p. 210–220, 2014.
- AZEVEDO, A. S. B. Caracterização e aplicação de fibra de borra de café modificada por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Londrina, Universidade Estadual de Londrina.
- CIVILLE, G. V.; OFTEDAL, K. N. Sensory evaluation techniques - Make “good for you” taste “good”. Physiology and Behavior, v. 107, n. 4, p. 598–605, 2012.
- DORĐEVIĆ, V.; BALANČ, B. ; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A. ; LEVIĆ, S.; TRIFKOVIĆ, K.; KALUŠEVIĆ, A.; KOSTIĆ, I; KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIĆ, V. Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds. Food Engineering Reviews, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2015.
- DZIKI, D., GAWLIK-DZIKI, U., PECIO, L., ROA1, AWIECA, M., KRZYKOWSKI, A., RUDY, S. Ground green coffee beans as a functional food supplement - Preliminary study. LWT - Food Science and Technology, v. 63, p. 691(9), 2015.
- FERRARI, R.A., COLUSSI, F., AYUB, R. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – aproveitamento de sementes. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 26, p. 101–107, 2004.

- FRASCARELLI, E. C., SILVA, V.M., TONON, R.V., HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012.
- FREITAS, S.P., LAGO, R. C. A. Dados de equilíbrio para o processo de extração de óleos de café e girassol usando etanol. *Braz. Journal of Food Technology*, v. 10, p. 220–224, 2007.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*, v. 70, p. 126–134, 2016.
- GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., CHAMBIN, O., VOILLEY, A., SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.
- GIACALONE, D., BREDIE, W. L. P., FRØST, M. B. “All-In-One Test”(AI1): A rapid and easily applicable approach to consumer product testing. *Food Quality and Preference*, v. 27, n. 2, p. 108–119, 2013.
- GOUIN, S. Micro- encapsulation : industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, v. 15, p. 330–347, 2004.
- GURAK, P.D.; SANTANA, I.; ROCHA-LEAO, M. H.; FREITAS, S. P.; CABRAL, L. M. C. *Grapes: Cultivation, Varieties and Nutritional Uses*. [s.l.] Nova Science Publishers, 2012.
- HOUGH, G., WAKELING, I., MUCCI, A., CHAMBERS, E., GALLARDO, I. M., ALVES, L.R. Number of consumers necessary for sensory acceptability tests. *Food Quality and Preference*, v.17, p. 522-526, 2006.
- ICO, International Coffee Organization. Historical Data on the Global Coffee Trade. Disponível em: <[http://www.ico.org/new\\_historical.asp](http://www.ico.org/new_historical.asp)>. Acesso em: 18 mar. 2020.
- ISERLIYSKA, D.; DZHIVODEROVA, M.; NIKOVSKA, K.. Application of Penalty Analysis to Interpret JAR Data – A Case Study on Orange Juices. *Current Trends in Natural Sciences*, v. 6, n. 11, p. 6–12, 2017.
- JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E., BHANDARI, B., HE, Y. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Research International*, v. 41, n. 2, p. 172–183, 2008.
- JONES, P.J.; JEW, S. Functional food development: concept to reality. *Trends in Food Science and Technology*, v. 18, p. 387–390, 2007.
- JYOTHI S.R.I., SEETHADEVI, A., SURIA PRABHA, K., MUTHUPRASANNA, P., PAVITRA, P. Microencapsulation: A review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, v. 3, n. 1, p. 509–531, 2012.
- KAUSHIK, P., DOWLING, K., BARROW, C. J., ADHIKARI, B. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods. *Journal of Functional Foods*, v. 19, p. 868–881, 2015.
- LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de café. B. CEPPA. Curitiba: v.19, n. 2, jul./dez. 2001.
- LAI, W.T., NICHOLAS M.H., LIM, S.S., HEE, Y.Y., SIM, B.I., LAU, K.Y., LAI, O. M. A review: Modified agricultural by-products for the development and fortification of food products and nutraceuticals. *Trends in Food Science and Technology*, v. 59, p. 148–160, 2017.

- LAWLESS, H. T.; HEYMANN, H. Sensory evaluation of food: principles and practices. New York: Springer, 2nd edition, p.596, 2010.
- MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, L. V. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. *Journal of Sensory Studies*, v. 4, p.129-148, 1989.
- MACFIE, H. (2007). Preference mapping and food product development. Macfie, H. (ed). Consumer led food product development. Woodhead Publishing, Cambridge, England, pp. 551-592.
- MARTINEZ-SAEZ, N., GARCÍA, A.T., PÉREZ, I. D., REBOLLO-HERNANZ, M., MESÍAS, M.; MORALES, F.J., MARTÍN-CABREJAS, M. A., DEL CASTILLO, M. D.. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. *Food chemistry*, 216, 114-122, 2017
- MEILGAARD, M. C.; CIVILLE, G. V. ; CARR, B. T. Sensory Evaluation Techniques. 3rd edition, Boca Raton: CRC Press, p.448, 1999.
- MELLO, LÍVIA SILVA SIMÕES ; ALMEIDA, EVELINE LOPES ; MELO, L. Discrimination of sensory attributes by trained assessors and consumers in semi-sweet hard dough biscuits and their drivers of liking and disliking. *Food Research International*, v. 122, p. 599–609, 2019.
- MEYERS, M.; CASTURA, J. C. Randomization of CATA attributes: Should attribute lists be allocated to assessors or to samples? *Food Quality and Preference*, v. 48, p. 210–215, 2016.
- MONDELLO, L., COSTA, R., TRANCHIDA, P. Q., DUGO, P., LO PRESTI, M., FESTA, S., FAZIO, A., DUGO, G. Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library. *Journal of Separation Science*, v. 28, n. 9–10, p. 1101–1109, 2005.
- MOON, J. K.; SHIBAMOTO, T. Formation of volatile chemicals from thermal degradation of less volatile coffee components: Quinic acid, caffeic acid, and chlorogenic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 9, p. 5465–5470, 2010.
- MOUSSAOUI, K. A.; VARELA, P. Exploring consumer product profiling techniques and their linkage to a quantitative descriptive analysis. *Food Quality and Preference*, v. 21, n. 8, p. 1088–1099, 2010.
- NÆS, T.; BROCKHOFF, P. B.; TOMIC, O. Statistics for Sensory and Consumer Science. 1. ed. Chichester: Wiley, 2010.
- ORIOLO, M., REGAZZONI, L., SALIGARI, F., MARINELLO, C., ROSSONI, G., ALDINI, G., CARINI, M. Coffee silver skins as a source of polyphenols: high resolution mass spectrometric profiling of components and antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, v. 20, p. 472–485, 2016.
- PAGE, J. C.; ARRUDA, N. P.; FREITAS, S. P. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds : Volatile and functional properties. *Waste Management*, v. 69, p. 463–469, 2017.
- PASRIJA, D, EZHILARASI, P.N., INDRANI, D., ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Microencapsulation of green tea polyphenols and its effect on incorporated bread quality. *LWT - Food Science and Technology*, v. 64, p. 289-296, 2015

PAULA, R.C.M., SOARES, A.G., FREITAS, S. . Volatile Compounds in Passion Fruit Seed Oil (*Passiflora setacea* BRS Pérola do Cerrado and *Passiflora alata* BRS Doce Mel). *Chemical Engineering Transactions*, v. 44, p. 103–108, 2015.

RAVINDRANATH, R.; YOUSUF ALI KHAN, R.; OBY REDDY, T. THIRUMALA RAO, S.D.; REDDY, B.R. Composition and characteristics of indian coffee bean, spent ground and oil. *Journal of the Science Food and Agriculture*. v. 23, p.307-310, 1972.

REDDY, M. N. P.; ISHWARYA, S. P.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Nanoencapsulation of roasted coffee bean oil in whey protein wall system through nanospray drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 43, n. October 2018, p. 1–8, 2019.

SILVA, N. K.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. Wall Material selection for microencapsulating glicine max and punica granatum oils by spray drying. *Euro Drying. Anais...*2015

SILVA-JAMES, N. K.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. Blending of pressed vegetable oils from pomegranate seeds and soybean to increase functional lipids consume. *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research*, v. 7, n. 3, p. 268–269, 2018.

STONE, H.; SIDEL, J. *Sensory evaluation practices*, 3rd edition, New York: Academic Press, 2004.

SUBTIL, S., ROCHA-SELMÍ, G., THOMAZINI, M., TRINDADE, M., NETTO, F., FAVARO-TRINDADE, C. Effect of spray drying on the sensory and physical properties of hydrolysed casein using gum arabic as the carrier. *Journal of Food Science and Technology*, 51, 2014-2021, 2014.

SUN-WATERHOUSE, D.; WANG, W.; WATERHOUSE, G. I. N. Canola Oil Encapsulated by Alginate and Its Combinations with Starches of Low and High Amylose Content: Effect of Quercetin on Oil Stability. *Food and Bioprocess Technology*, v. 7, n. 8, p. 2159–2177, 2014.

VARELA, P.; ARES, G. Sensory profiling, the blurred line between sensory and consumer science. A review of novel methods for product characterization. *Food Research International*, v. 48, n. 2, p. 893–908, 2012.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

## 1 CONCLUSÕES GERAIS

Um dos benefícios mais importantes deste trabalho foi o desenvolvimento da aplicação de uma tecnologia para aproveitamento de um resíduo agroindustrial abundante, resultando em um produto de maior valor agregado. Este trabalho contribui para a implementação de cadeias entre a solução tecnológica aplicada a resíduos em consonância com a aplicação do novo produto em formulações para consumo da sociedade em geral.

O microencapsulamento de óleos vegetais, em particular do óleo de café vem sendo avaliado pelas universidades e centros de pesquisa pelo mundo, no entanto ainda é muito modesto em relação à geração de propriedade intelectual. A Ciência e Tecnologia de Alimentos destaca-se como a principal área cujas patentes analisadas estão relacionadas. Tais patentes apresentam avaliação de diferentes aplicações de óleos microencapsulados destinados principalmente a alimentação (humana e animal), indústria farmacêutica, cosmética e de polímeros e também a preservação de compostos bioativos.

Apesar de ser o maior produtor e maior exportador de café no mundo, o Brasil não apresenta tecnologia no quesito concessão de patentes e, por outro lado, apresenta-se como o líder na publicação de artigos científicos relacionados ao uso do microencapsulamento para preservação de alimentos/óleos. Neste contexto, a indústria nacional e a comunidade acadêmica devem estar atentas a este setor que tanto influencia a economia brasileira, observando oportunidades de desenvolvimento e evolução constantes, sobretudo na transformação de pesquisas acadêmicas em inovação tecnológica. O microencapsulamento é um tipo de tratamento do óleo vegetal/óleo de café que pode proporcionar um aumento do potencial produtivo e do incentivo à inovação na agroindústria, bem como a valorização dos seus resíduos.

Dentre as tecnologias mais utilizadas para extração de óleo de café, 70 % das patentes depositadas avaliaram a técnica de extração com o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico. Nas patentes analisadas na plataforma do INPI, a análise do uso industrial de óleo de café está relacionada à produção de café solúvel como realçador de aroma, uso em formulação farmacêutica para absorção de medicamentos e como agente estabilizador de matrizes poliméricas.

Entre os métodos de extração mais utilizados, a prensagem representou 54 % das 12 patentes encontradas na plataforma do INPI. O Brasil se destacou como o principal país depositante e os principais atores deste processo estão vinculados às cooperativas e universidades. Não foram encontradas patentes na plataforma do INPI relacionadas às palavras-chave “microencapsulamento e óleo de café” e “óleo de café e *spray drying*”.

Existe uma grande área muito pouco explorada visando a aplicação comercial da borra de café para obtenção de óleo e compostos bioativos e de aroma. Em consequência, poucas patentes foram desenvolvidas para a extração de compostos da borra de café com potencial aplicação em diversos setores, como agricultura, cosméticos e alimentos. Espera-se que muitas outras aplicações em diferentes áreas da sociedade surjam com o uso do óleo de café como matéria-prima, uma vez que a purificação do extrato lipídico para isolar uma específica fração de compostos é um campo aberto que oferece novas oportunidades para estudos científicos e patentes. É necessário aprimorar a capacidade científica brasileira na disseminação de soluções tecnológicas para a destinação de resíduos agroindustriais, uma vez que esse setor tem um papel importante na economia do país.

O óleo obtido é rico em lipídios e também possui uma alta fração polar que contém os compostos bioativos e sensoriais de interesse. O microencapsulamento do óleo de borra por *spray drying* pode ser usado para a produção de microcápsulas a serem incorporadas nas formulações de alimentos. As microcápsulas mostraram-se cinco vezes mais estáveis contra a oxidação se comparadas ao óleo puro. As imagens obtidas em MEV permitiram uma análise segura das superfícies das microcápsulas, confirmando a qualidade do microencapsulamento por *spray drying* por meio do aumento da estabilidade oxidativa do óleo da borra de café.

O suco que apresentou maior aceitação no teste preliminar, após a adição do óleo de borra microencapsulado e não microencapsulado em diferentes concentrações resultou em seis novas formulações. As amostras foram, então descritas pelas frequências absolutas de 22 atributos sensoriais de aparência, aroma, sabor e textura. Desse total, os consumidores conseguiram diferenciar as amostras ( $p < 0,05$ ) em 2 ou 3 níveis para 18 atributos.

Apenas pela aparência, a interação entre a concentração de óleo e a presença/ausência de microcápsulas foi significativa ( $p < 0,05$ ). Portanto, para aroma, sabor e textura, as médias de aceitação foram influenciadas pelos fatores em separado, tanto para o número total de consumidores quanto para os dois grupos segmentados. Sucos com 0 % de óleo de borra de café e com presença de microcápsulas foram os mais aceitos pelos consumidores. Observou-se também que, ao segmentar os consumidores em dois grupos, um deles se mostrou menos exigente, gerando maiores médias de aceitação. Esse grupo também foi mais discriminativo, diferenciando as amostras em 17 dos 22 atributos sensoriais, enquanto o outro grupo diferenciou as amostras em apenas metade dos atributos (11). Os sucos 0 % WM e 0 % Non-M foram mais associados entre si e também aos mesmos atributos. Por outro lado, os sucos 0,32 % WM e 0,32 % Non-M também apresentam forte associação e estão relacionados a outros atributos. Sucos com 0 % de óleo e 0,32 % de óleo apresentaram aceitações consideravelmente diferentes.

Além disso, o microencapsulamento não foi capaz de mascarar os atributos relacionados à incorporação do óleo, como aroma e sabor café, e principalmente gosto amargo, que foram direcionadores de rejeição tanto no universo total de consumidores quanto nos grupos segmentados. Esse comportamento ocorreu provavelmente devido a uma combinação incomum de sabores para os consumidores. O atributo sabor baunilha apareceu como um direcionador de aceitação para o total de consumidores, enquanto gosto doce apareceu para o total de consumidores e para o grupo 1.

Este trabalho revelou que a incorporação de óleo de borra de café microencapsulado a alimentos é uma opção apropriada para destinação da borra de café, resíduo gerado em grande escala no Brasil e no mundo. A parceria e o aprofundamento do diálogo entre os programas de pós-graduação e as empresas, sobretudo as de pequeno e médio porte, potencializam a viabilização de soluções tecnológicas para o desenvolvimento dos arranjos produtivos, sociais e culturais locais das mais diversas regiões do país.



## 2 PERSPECTIVAS PARA ESTUDOS FUTUROS

Apesar dos principais objetivos terem sido alcançados, no decorrer desta pesquisa foram identificados alguns tópicos para os quais novos estudos seriam necessários e incentivados. Assim, são dadas algumas recomendações e diretrizes para trabalhos futuros.

- Busca de soluções tecnológicas para a quebra da lignina presente no café a fim de permitir a extração do óleo por prensagem;
- Estudo da formação de emulsões estáveis pela mistura de materiais de parede tradicionalmente utilizados com materiais alternativos e de grande disponibilidade no mercado nacional como a goma de tapioca, pectina dentre outros;
- Avaliação de diferentes formulações de sucos ou de outros tipos de alimentos para incorporação do óleo de borra de café microencapsulado seguida de análise sensorial afetiva e descritiva;
- Verificação se a aceitação sensorial dos produtos obtidos é influenciada pela frequência de consumo de café.