

Análise estatística como ferramenta de otimização do processo extrativo de óleo via Soxhlet

Rodrigo M. Miranda¹; Lucas A. D. Ribeiro¹; Rafaela O. Pinheiro¹, Shirley C. C. Nascimento¹; Michelle R. F. Vaz¹.

¹Universidade Federal do Pará - Faculdade de Engenharia Química, R. Augusto Corrêa, 01 - Guamá, Belém - PA, 66075-110

Palavras-Chave: ANOVA, Planejamento Experimental, Borra de Café.

Introdução

O café é o segundo produto mais consumido a nível mundial, como bebida obtida a partir dos grãos, os quais passaram por um procedimento de colheita e torrefação até chegar ao consumidor final. De acordo com a Organização Internacional do Café (OIC), os Grãos Verdes exportados de Naturalidade Brasileira aumentaram em novembro de 2023, subindo em 1.6% em 3.63 milhões de sacos no ano, contudo o produto residual, isto é, a borra do café não possui outro fim senão o de descarte por grande parte dos consumidores (COFFEE, 2023).

Os componentes orgânicos encontrados na borra do café tornam possível a viabilidade do produto para diversas áreas de aplicação de conhecimento, sobretudo a energética. Dito isso, nele são encontrados na composição o ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido ferúlico, cafeína, trigonelina, taninos e flavonoides, os quais não são extraídos completamente na obtenção da bebida, e estão diretamente relacionados à alta atividade antioxidante, antibacteriana, antiviral e anti-inflamatória deste subproduto, além da viabilidade para produção de biodiesel (KOVALCIK et al., 2018).

Dessarte, o objetivo deste trabalho é a aplicação do software Statistica para a realização do planejamento experimental, avaliação do efeito das variáveis de processo na variável de resposta e Gráfico de Pareto, permitindo otimização do processo pela validação com a Análise de Variância, prevendo o rendimento das extrações através do modelo gerado.

Material e Métodos

Realizou-se um planejamento experimental utilizando software estatística a fim de avaliar a influência de 3 fatores: Granulometria (**G**), tempo de extração (**t**) e temperatura de secagem (**T**) na variável resposta de rendimento percentual de óleo (**Y**) por meio do planejamento fatorial 2^3 com níveis (-1 e +1) entre 0,8 a 1,2 mm de diâmetro, 2 a 6 horas e 30 a 60 °C, respectivamente, com triplicata no ponto central para a redução de erro no modelo, sendo eles 1 mm, 4 h e 45 °C.

Dessa forma, foi realizado um Design de Experimentos (DOE) pelo método Box, Hunter e Box-Hunter, a valores de 3 fatores com um bloco e 8 ensaios e adicionado triplicata nos pontos centrais, assim feito o planejamento 2^3 totalizando em 11 ensaios, assim obtendo o modelo previsto pelo software.

Para as extrações via Soxhlet, as diferentes granulometrias da borra de café foram secas em estufa nas temperaturas estabelecidas, pesadas 5 g, embaladas em cartucho de papel filtro, e colocadas no Extrator Soxhlet. Em seguida, mediou-se a massa do balão volumétrico, e adicionado 150 ml de hexano e acoplado ao extrator, montado ao condensador sob manta de

aquecimento. Em seguida, o sistema foi ligado e aquecido para a temperatura de ebulição do hexano e finalizando de acordo com o tempo determinado.

Para calcular o rendimento percentual de óleo, utilizou-se a equação abaixo:

$$\%Y_{Exp} = \frac{M_{\text{Óleo}}}{M_{\text{Amostra}}} * 100$$

Em sequência, foi utilizado o software *Statistica* para as análises de Variância (ANOVA), Gráfico de Pareto e o efeito das variáveis para observar os dados necessários para avaliar o nível de ajuste do modelo e os fatores, bem como interações para determinar quais os mais significativos e como afetam o rendimento do óleo extraído. Dessarte, a análise dos dados foi feita a partir do cálculo da Soma Quadrática total (SQ_T) feita adição das parcelas: Soma Quadrática de Regressão (SQ_R) e a Soma Quadrática Residual (SQ_r)

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r$$

e avaliando o intervalo de confiança (R^2) pela razão entre a Soma Quadrática de Regressão e a Soma Quadrática Residual da demonstrado no software e realizado o Teste F pela razão entre suas Médias Quadráticas para assim o modelo, suas interações para determinar os fatores mais significativos e como afetam o rendimento.

O cálculo do SQ_r é realizado de forma que

$$SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FAJ}$$

A expressão se baseia na Soma Quadrática por conta do Erro Puro (SQ_{EP}) em uma medida de erro aleatório, e essa função cabe à Soma Quadrática por falta de ajuste do modelo (SQ_{FAJ}) que fornece a medida de erro devido ao desajuste do modelo.

$$\frac{SQ_T - SQ_{EP}}{SQ_T}$$

Para avaliar as respostas oferecidas, é utilizado o teste F para comparação, sendo refletido a qualidade do modelo ajustado pelos valores das médias quadráticas, o qual a altos valores indicam alta falta de ajuste no modelo.

Resultados e Discussão

Feito as extrações de acordo com a metodologia apresentada para os 11 ensaios, calculado o seu rendimento e apresentando os dados de acordo com as especificações, foi utilizado o *Statistica* para o planejamento experimental a partir do DOE, e foi perceptível que, com base nos valores dos rendimentos observados em situações semelhantes na literatura sob o solvente de hexano, este demonstrou pelo Gráfico de Pareto os efeitos das variáveis para o intervalo de confiança a 95% e a $p = 0,05$ e os efeitos significativos para o modelo.

	1 G	2 T	3 t	4 Y
1	0,8	30	2	14,09
2	0,8	30	6	13,94
3	0,8	60	2	17,29
4	0,8	60	6	17,81
5	1,2	30	2	10,30
6	1,2	30	6	10,67
7	1,2	60	2	10,88
8	1,2	60	6	11,43
9	1,0	45	4	12,81
10	1,0	45	4	13,35
11	1,0	45	4	12,23

Figura 1 - Organização dos dados das variáveis no Statistica de acordo com o planejamento experimental

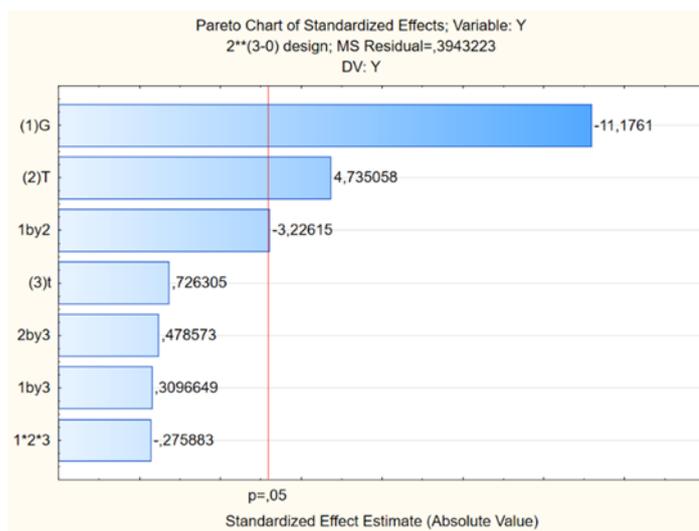


Figura 02 - Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2³

Effect Estimates; Var.:Y; R-sqr=,98144; Adj.:93814 (STC) 2**(3-0) design; MS Residual=,3943223 DV: Y										
Factor	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95, Cnf.Limit	+95, Cnf.Limit	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, Cnf.Limit	+95, Cnf.Limit
Mean/Interc.	13,16364	0,189334	69,5259	0,000007	12,56109	13,76618	13,16364	0,189334	12,56109	13,76618
(1)G	-4,96250	0,444028	-11,1761	0,001535	-6,37560	-3,54940	-2,48125	0,222014	-3,18780	-1,77470
(2)T	2,10250	0,444028	4,7351	0,017857	0,68940	3,51560	1,05125	0,222014	0,34470	1,75780
(3)t	0,32250	0,444028	0,7263	0,520190	-1,09060	1,73560	0,16125	0,222014	-0,54530	0,86780
1 by 2	-1,43250	0,444028	-3,2261	0,048357	-2,84560	-0,01940	-0,71625	0,222014	-1,42280	-0,00970
1 by 3	0,13750	0,444028	0,3097	0,777079	-1,27560	1,55060	0,06875	0,222014	-0,63780	0,77530
2 by 3	0,21250	0,444028	0,4786	0,664957	-1,20060	1,62560	0,10625	0,222014	-0,60030	0,81280
1*2*3	-0,12250	0,444028	-0,2759	0,800550	-1,53560	1,29060	-0,06125	0,222014	-0,76780	0,64530

Figura 03 – Efeito das Variáveis do planejamento experimental 2³ dos fatores para a variável resposta.

Como demonstrado no Gráfico de Pareto e nos Efeitos Estimados, é perceptível o efeito da Granulometria (G), a Temperatura de secagem (T), a interação entre a Granulometria com a Temperatura de Secagem se sobrepõem, dentro do intervalo de confiança de 95% a um coeficiente de regressão de 0,98144 com Ajuste de 0,93814 apontado pela ANOVA.

ANOVA; Var.:Y; R-sqr=,98144; Adj.:93814 (STC)
2**(3-0) design; MS Residual=,3943223
DV: Y

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)G	49,25281	1	49,25281	124,9049	0,001535
(2)T	8,84101	1	8,84101	22,4208	0,017857
(3)t	0,20801	1	0,20801	0,5275	0,520190
1 by 2	4,10411	1	4,10411	10,4080	0,048357
1 by 3	0,03781	1	0,03781	0,0959	0,777079
2 by 3	0,09031	1	0,09031	0,2290	0,664957
1*2*3	0,03001	1	0,03001	0,0761	0,800550
Error	1,18297	3	0,39432		
Total SS	63,74705	10			

Figura 04 – Análise de Variância para o planejamento experimental 2³

Feito o ANOVA, foi encontrado o modelo Predictado pelo *Statistica* para o planejamento experimental 2³, avaliando as interações entre os fatores selecionados.

$$Y = 14,5124 - 4,1875 * G + 0,253833 * T - 0,71 * t + 0,197917 * G * T + 0,63125 * G * t + 0,01375 * T * t - 0,0102083 * G * T * t$$

Tabela 01 – Resultados fornecidos pelo Software

	Dados Da Literatura	Dados Experimentais
Soma Quadrática Total (SQ _T)	50,18182	70,6759
Soma Quadrática de Regressão (SQ _R)	49,8752	69,9479
Soma Quadrática Residual (SQ _F)	0,30682	0,1820
Média Quadrática Residual (MQ _F)	0,10227	0,3953
Coefficiente de Regressão (R ²)	0,99389	0,9897
Teste F tabelado (F _{Tab})	488,0156	176,9489
Teste F	48,1753	17,4678

Fontes: Autor, 2024; Efthymiopoulos et al, 2018; Efthymiopoulos et al, 2019.

Após o cálculo da Média Quadrática de Regressão dos dados experimentais, foi obtido o valor aproximado de MQ_R = 69,9479 e que pelo teste F, o valor calculado (F_{cal}) encontrado foi F_{cal} = 176,9489, enquanto o Valor de F tabelado (F_{tab}) consta como F_{tab} = 10,13 quando p = 0,05 a um intervalo de confiança a 95% e a razão entre eles sendo aproximadamente, 17,4678 > 1.

Conclusões

Ao analisar os dados observados, apesar dos valores de rendimento abaixo ao obtido da literatura, pode-se concluir que o Modelo predictado na Análise de Variância pelo software é significativo, como demonstrado pelo teste F, bem como os fatores Granulometria (G) e Temperatura de Secagem (T), assim como sua interação, são influentes para a extração pelo método de Soxhlet observados no Gráfico de Pareto e no Efeito das Variáveis, sendo então

válido afirmar que o *Statistica* pode ser utilizado como ferramenta para a realizações de extrações por esse método de obtenção de óleo da borra de café.

Logo, se torna interessante o modelo proposto para seguir com a extração do óleo da borra de café, sendo uma matéria residual, a fim de tornar reutilizável por meio do planejamento experimental para minimizar custos e reduzir o tempo necessário do uso de materiais voltados à obtenção do produto como o biodiesel, ou para produtos cosméticos voltados para cuidados com a pele, dentre outras utilidades a serem exploradas em volta desse composto residual com grande capacidade de reutilização. Dessa forma, tornando o processo mais verde, junto da possibilidade de utilização de outros solventes com a mesma finalidade, assim sendo um produto final menos agressivo ao meio ambiente.

Agradecimentos

Agradeço à equipe presente e ao Laboratório de Engenharia de Produtos Orgânicos e Naturais (LEPRON) e a Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (FAPESPA) por todo o apoio com o trabalho.

Referências

- COFFEE, Market Report, online, dez 2023. 13 p. International Coffee Organization. Disponível em: <https://www.icocoffee.org/documents/cy2023-24/cmr-1223-e.pdf>. Acesso em: 2 jan. 2024.
- EFTHYMIPOULOS, I.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; RUSSO-PROFILI, A.; EVELEIGH, A.; ALIEV, A.; KAY, A.; MILLS-LAMPTEY, B. **Influence of solvent selection and extraction temperature on yield and composition of lipids extracted from spent coffee grounds.** *Industrial Crops and Products*, v. 119, n. March, p. 49–56, 2018.
- EFTHYMIPOULOS, I.; HELLIER, P.; LADOMMATOS, N. *et al.* **Effect of Solvent Extraction Parameters on the Recovery of Oil From Spent Coffee Grounds for Biofuel Production.** *Waste Biomass Valor* **10**, 253–264 (2019).
- KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. *Food and Bioproducts Processing*, v. 110, p. 104-119, 2018.
- MARGALHÃES, B. L. da S., VAZ, M. R. F., NASCIMENTO, S. C. C., BRASIL, D. do S. B., CAMPOS, I. G., & RIBEIRO, L. A. D. (2022). **Caracterização e extração do óleo da borra de café por diferentes solventes.** *Conjecturas*, 22(16), 1101–1112.
- MAGALHÃES, L. M. et al. **Rapid assessment of bioactive phenolics and methylxanthines in spent coffee grounds by FT-NIR spectroscopy.** *Talanta*, v. 147, p. 460–467, 15 jan. 2016.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria.** 4 ed. Porto Alegre: Brookman, 2010.