

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HENRIQUE LAROCCA CARBONAR

**AVALIAÇÃO DO USO DO ETANOL E DO ISOPROPANOL COMO ALTERNATIVA
AO N-HEXANO NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE (*Coffea arabica*) EM
BANHO ULTRASSÔNICO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS OBTIDOS**

PONTA GROSSA

2022

HENRIQUE LARocca CARBONAR

AVALIAÇÃO DO USO DO ETANOL E DO ISOPROPANOL COMO ALTERNATIVA AO N-HEXANO NA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE (*Coffea arabica*) EM BANHO ULTRASSÔNICO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS OBTIDOS

EVALUATION OF THE USE OF ETHANOL AND ISOPROPANOL AS ALTERNATIVE TO N-HEXANE IN THE EXTRACTION OF GREEN COFFEE (*Coffea arabica*) OIL IN ULTRASONIC BATH AND CHARACTERIZATION OF THE EXTRACTS OBTAINED

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe.
Coorientadora: Priscilla dos Santos Gaschi Leite.

PONTA GROSSA

2022



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



HENRIQUE LARocca CARBONAR

**AVALIAÇÃO DO USO DO ETANOL E DO ISOPROPANOL COMO
ALTERNATIVA AO N-HEXANONA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE
(COFFEA ARABICA) EM BANHO ULTRASSÔNICO E CARACTERIZAÇÃO
DOS EXTRATOS OBTIDOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 24 de Junho de 2022

Dra. Erica Roberta Lovo Da Rocha Watanabe, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dr. Guilherme Jose De Castilho, Doutorado - Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Dra. Simone Delezuk Inglez, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/06/2022.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por permitir que eu chegasse até este momento, guiando-me e abençoando meu caminho;

Minha mais profunda gratidão às minhas orientadoras, Profa. Dra. Erica Watanabe e Profa. Dra. Priscilla Leite pela confiança em mim depositada ao me escolherem como aluno de mestrado, pela orientação com toda a sabedoria e paciência e apoio, sem os quais jamais conseguiria concluir esta pesquisa;

Minha família, meus pais, Paulo e Ivana e meus irmãos, Aline e Alexandre, agradeço pelo amor incondicional, pela paciência que tiveram durante todos os meus anos de estudo, pelo apoio e por sempre estarem ao meu lado nos momentos de alegria e de dificuldades, sempre me ajudando a crescer e superar cada desafio;

Profa. Dra. Aline Coqueiro e Prof. Dr. Luciano Fernandes pela ajuda com análises e por todo o conhecimento compartilhado, e espaço em laboratório para realização de ensaios para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho;

Luana Cerri Gabriel pelo fornecimento das amostras e pelo conhecimento compartilhado para que eu pudesse dar início a este trabalho;

Prof. Dr. Alex Sanches Torquato e Prof. Dr. Leandro Herculano da Silva, pela realização de análises, ajuda e instrução na interpretação de resultados, imprescindíveis para a realização desta pesquisa;

Meus colegas de grupo de pesquisa Lucas Kugler e Geslia Bençal pelo apoio e amizade e pelo auxílio nas análises em laboratório;

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, obrigado pelo ambiente criativo e amigável nesses anos de formação;

Prof. Dr. Guilherme Jose De Castilho e Profa. Dra. Simone Delezuk Inglez por aceitarem o convite de compor a banca examinadora;

Aos professores do Programa de pós-graduação em Engenharia Química, agradeço o esforço e por cada ensinamento, não apenas em sala de aula;

E por fim, a todos os colegas, amigos e professores que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta pesquisa, meu muito obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Não nos cabe escolher o tempo em que vivemos,
tudo o que temos de decidir é o que fazer com o
tempo que nos é dado.
(TOLKIEN, 2000).

RESUMO

Este estudo propôs a substituição total ou parcial do n-hexano por isopropanol ou etanol no processo de extração do óleo de café verde (*Coffea arabica*) com o auxílio do banho ultrassônico. Determinou-se a curva cinética do processo de extração para definição do tempo necessário para atingir a saturação, estabelecendo o tempo de 120 minutos como o ideal do processo. Foram quantificados os rendimentos do óleo extraído com os solventes puros e mistura de n-hexano com os outros dois solventes em diferentes proporções. As amostras obtidas foram analisadas por meio de Cromatografia em Fase Gasosa, para determinação dos ácidos graxos constituintes do óleo de café verde e as suas concentrações, correlacionando a mudança do solvente utilizado com alterações nestes fatores. Além disso, as amostras de óleo de café foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (modo de reflexão total atenuado) para observação dos grupos funcionais que compõem os extratos, seguida da determinação dos componentes principais. Os resultados demonstraram que a concentração dos ácidos graxos não sofre grandes alterações com a substituição do n-hexano por isopropanol ou etanol, ou pela mistura deles, e ainda se observou que o uso da mistura de isopropanol e n-hexano possibilitou a extração de um óleo com maior concentração de ácidos graxos poli-insaturados de interesse comercial e nutricional. Em relação ao teor de óleo obtido, verificou-se que o rendimento não variou significativamente com a mudança de solvente. Não foram observadas alterações significativas grupos funcionais com as mudanças de solventes, e estes resultados foram comprovados pela análise dos componentes principais, onde apenas uma das componentes explicou as pequenas alterações. Desta forma, há indicativos da viabilidade do uso do isopropanol e do etanol no processo extrativo do óleo de café verde em banho ultrassônico, permitindo assim uma extração sem ou com menor quantidade do solvente tóxico n-hexano.

Palavras chaves: óleo de café verde; solventes verdes; cromatografia gasosa; espectroscopia FTIR- ATR; análise de componentes principais.

ABSTRACT

This study proposed the total or partial replacement of n-hexane by isopropanol or ethanol in the ultrasound-assisted extraction of green coffee (*Coffea arabica*) oil. The kinetic curve of the extraction process was determined to define the time needed to reach saturation, establishing the time of 120 minutes as the ideal for this process. The yields of the oil extracted with the pure solvents and the mixture of n-hexane with the other two solvents in different proportions were quantified. The samples obtained were analyzed through Gas Chromatography to determine the fatty acids constituting the green coffee oil and their concentrations, correlating the change in the solvent used with changes in these factors. In addition, coffee oil samples were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (attenuated total reflectance mode) to observe the functional groups that characterize the extracts, followed by the determination of the principal components. The results showed that the concentration of fatty acids does not undergo significant changes with the replacement of n-hexane by isopropanol or ethanol or by their mixture, and it was also observed that the use of a mixture of isopropanol and n-hexane allowed the extraction of an oil with a higher concentration of polyunsaturated fatty acids of commercial and nutritional interest. Regarding the oil content obtained, it was found that the yield did not vary significantly with the change of solvent. No significant changes in functional groups were observed with changes in solvents, and these results were confirmed by the principal components analysis, where only one of the components explained the small changes. Thus, there are indications of the feasibility of using isopropanol and ethanol in the extraction process of green coffee oil assisted by an ultrasonic bath, thus allowing an extraction without or with a smaller amount of the toxic solvent n-hexane.

Keywords: green coffee oil; green solvents; gas chromatography; FTIR-ATR spectroscopy; principal component analysis.

LISTA ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 Estruturas dos principais diterpenos do café | 17 |
| Figura 2 Representação do processo de cavitação da ocasionado pelo ultrassom.. | 20 |
| Fotografia 1 Amostra de café verde moído..... | 26 |
| Fotografia 2 Processo de extração em banho ultrassônico..... | 27 |
| Fotografia 3 extrato filtrado após extração..... | 28 |
| Fotografia 4 Óleo de café verde..... | 33 |
| Gráfico 1 Curva Cinética de extração..... | 32 |
| Gráfico 2 Gráfico de barras do teor médio de óleo por amostra..... | 35 |
| Gráfico 3 Sobreposição dos cromatogramas referentes às amostras A1, A5 e A6 e do padrão C23..... | 36 |
| Gráfico 4 Espectros de FTIR das amostras de óleo de café verde..... | 40 |
| Gráfico 5 Espectros de FTIR na região entre 650 e 1500 cm ⁻¹ das amostras de óleo de café..... | 40 |
| Gráfico 6 Derivada primeira dos espectros das amostras de óleo de café verde..... | 41 |
| Gráfico 7 Proporção da Variação Explicada das amostras de óleo de café..... | 42 |
| Gráfico 8 Dispersão das duas primeiras componentes principais..... | 43 |
| Gráfico 9 <i>Loadingplot</i> PC1..... | 43 |
| Quadro 1 Avaliação analítica do infravermelho do óleo de café..... | 25 |
| Quadro 2 Classificação da concentração de cada ácido graxo nas amostras..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 Composição química dos grãos de café arábica (<i>Coffea arábica</i>) e robusta (<i>Coffea canéfora</i>)..... | 15 |
| Tabela 2 Composição química da fração lipídica do café verde..... | 17 |
| Tabela 3 Porcentagem em massa de solvente por amostra..... | 28 |
| Tabela 4 Teor de óleo de cada amostra | 33 |
| Tabela 5 Teor real de óleo das Amostras A6, A7, A8 e A9 | 34 |
| Tabela 6 Concentração de Ácidos Graxos em mg.g ⁻¹ de extrato..... | 37 |
| Tabela 7 Valores médios de concentração de Ácidos Graxos em mg.g ⁻¹ de extrato | 37 |
| Tabela 8 Variação explicada dos componentes principais | 41 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

| | |
|--|---|
| FTIR-ATR | <i>Fourier Transform Infrared using Attenuated Total Reflection</i> |
| PCA | <i>Principal Component Analysis</i> |
| C ₂₀ H ₂₆ O ₃ | Diterpenos Caveol |
| C ₂₀ H ₂₈ O ₃ | Cafestol |
| H ₂ | Gás Hidrogênio |
| AG | Ácidos Graxos |
| C16:0 | Ácido palmítico |
| C17 | Ácido margárico |
| C18:0 | Ácido esteárico |
| C18:1n-9 | Ácido oléico |
| C18:2n-6 | Ácido linoléico |
| C20:0 | Ácido araquídico |
| C18:3n-3 | Ácido linolênico |
| C20:1 | Ácido gadoléico |
| C20:4n-6 | Ácido araquidônico |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | Objetivo Geral | 12 |
| 1.1.1 | Objetivos Específicos | 12 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 2.1 | Café | 14 |
| 2.1.1 | Propriedades do grão | 15 |
| 2.1.2 | Óleo de café | 16 |
| 2.2 | Métodos de extração | 18 |
| 2.2.1 | Extração em banho ultrassônico | 19 |
| 2.2.2 | Uso de solventes alternativos na extração | 20 |
| 2.3 | Caracterização da cadeia de ácidos graxos do óleo de café | 22 |
| 3 | METODOLOGIA | 25 |
| 3.1 | Materiais | 25 |
| 3.2 | Métodos | 25 |
| 3.2.1 | Preparo da amostra..... | 25 |
| 3.2.2 | Curva Cinética..... | 26 |
| 3.2.3 | Processo de Extração | 27 |
| 3.2.4 | Caracterização do óleo..... | 29 |
| <u>3.2.4.1</u> | <u>Cromatografia Gasosa</u> | <u>29</u> |
| <u>3.2.4.2</u> | <u>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modode reflexão total atenuado</u> | <u>30</u> |
| 3.2.4.2.1 | <i>Análise dos Componentes Principais</i> | 30 |
| 3.2.4.2.1.1. | <i>Pré-tratamento dos dados</i> | 31 |
| 3.2.4.2.1.2. | <i>Análise dos Componentes Principais</i> | 31 |
| 4 | RESULTADOS | 32 |
| 4.1 | Curva cinética | 32 |
| 4.2 | Teor de óleo | 33 |
| 4.3 | Análise em cromatógrafo a gás | 35 |
| 4.4 | Análise em espectroscopia no infravermelho ftir-atr | 39 |
| 4.5 | Análise dos componentes principais | 40 |
| 5 | CONCLUSÃO | 44 |
| 6 | TRABALHOS FUTUROS | 45 |
| | REFERÊNCIAS | 46 |
| | APÊNDICE A - Cromatogramas | 53 |

1 INTRODUÇÃO

Diversas matérias-primas de origem vegetal tem aplicação nas indústrias farmacêutica e alimentícia, devido à enorme gama de compostos químicos em sua composição. Dentre elas, os óleos vegetais possuem destaque, sendo utilizados em medicamentos, suplementos alimentares, cosméticos, entre outros, além de serem mais facilmente aceitos pelos consumidores por sua origem natural (BARRERA VÁZQUEZ *et al.*, 2013; AHSHAWAT, SARF; SARF, 2008).

Em se tratando dos grãos de café verde, estes apresentam de 7 a 17% de lipídios, sendo seu óleo rico em compostos fenólicos, especialmente em ácidos clorogênicos (PERRONE *et al.*, 2008; NAIDU *et al.*, 2008). Estes compostos, além de contribuírem para o aroma característico do café, têm sua importância reconhecida à saúde humana, devido às suas propriedades fisiológicas e farmacológicas, além do seu alto potencial antioxidante (ABRAHÃO, *et al.*, 2010).

Dentre os métodos de extração utilizados comercialmente, destacam-se a prensagem hidráulica, prensagem mecânica e extração por solventes, sendo cada um dependente do tipo de semente ou grão utilizado (PIGHINELLI, 2007). A extração por prensagem possui um rendimento geralmente baixo, enquanto a extração com o uso de solventes orgânicos pode extrair completamente o óleo. Em contrapartida, a extração com solvente pode deixar resíduos no produto, diminuindo sua qualidade além de causar problemas ambientais ou à saúde do consumidor (SILVA *et al.*, 2015).

Além disso, as extrações sólido-líquido por técnicas convencionais requerem um longo período de processo e uma grande quantidade de solvente, e podem provocar uma mudança nas características do óleo extraído (DONG, *et al.*, 2021). Uma alternativa que vem sendo investigada é o uso de banho ultrassônico, que apresenta vantagens, tais como: menor tempo de operação, uso de temperaturas mais baixas em relação ao Soxhlet, entre outros (DONG, *et al.*, 2021; MATOS *et al.* 2010; ABDULLAH; KOC, 2013).

O solvente mais utilizado na indústria é o n-hexano, pois apresenta grande afinidade com a fração lipídica dos grãos, extraíndo completamente o óleo sem arrastar compostos indesejados (BATISTA *et al.*, 2016). Entretanto, a altas concentrações, este composto é considerado uma neurotoxina além de ser altamente inflamável (HAMMOND *et al.*, 2005).

Devido à toxicidade do n-hexano, a busca por solventes alternativos para a extração de óleos vegetais vem sendo investigada (TIR, *et al.*, 2012; JISIEIKE; BETIKU, 2020; SOUZA, *et al.*, 2019). Os solventes alcoólicos como o etanol e o isopropanol se destacam por apresentam vantagens em relação ao n-hexano sob o ponto de vista ambiental, pois podem ser obtidos por via biotecnológica e não geram resíduos tóxicos, sendo menos prejudiciais à saúde humana (RODRIGUES, 2011; SAWADA, 2012).

O uso do etanol e do isopropanol para a extração de óleos vegetais tem se mostrado como uma alternativa rápida e eficiente, apresentando altos índices de teor de óleo, além de garantir a obtenção de compostos fenólicos e antioxidantes. Apesar dos solventes não polares serem mais usuais para a extração de óleos, os solventes polares como álcoois são conhecidos por extrair grandes quantidades de ácidos graxos livres, dentre eles, alguns poli-insaturados essenciais à dieta humana (CHEN, *et al.* 2020; EFTHYMIOPOULOS, *et al.*, 2018; OLIVEIRA, 2013).

Visando a busca por um processo de extração menos tóxico e mais sustentável, este trabalho tem por objetivo avaliar a extração do óleo de café verde utilizando n-hexano, isopropanol e etanol e misturas de n-hexano/isopropanol e n-hexano/etanol em diferentes proporções dos solventes, com a utilização de banho ultrassônico. Assim, a avaliação do teor e das propriedades de óleo obtido permite a análise da viabilidade da substituição parcial ou total do n-hexano no processo.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de extração assistida em banho ultrassônico do óleo de café verde tipo Arabica, visando a substituição parcial ou total do n-hexano pelo isopropanol ou pelo etanol.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Determinar o tempo de saturação da extração do óleo de café em banho ultrassônico, com a construção da curva cinética utilizando n-hexano, isopropanol e etanol como solventes;
- Analisar a influência do uso de etanol, isopropanol e a mistura de cada um com o n-hexano como solventes no processo de extração do óleo de café verde, em relação à quantidade de extrato obtido;

- Caracterizar por cromatografia gasosa e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modo de reflexão total atenuado (FTIR-ATR) o extrato e o óleo bruto de café obtido com os diferentes solventes e misturas;
- Avaliar a variância explicada dos resultados do FTIR-ATR por meio da análise de componentes principais (Principal Component Analysis - PCA) para comparação do efeito dos solventes e suas misturas no extrato obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta informações sobre o histórico do café, sua importância econômica e suas aplicações. Também aborda os estudos sobre o óleo de café, suas formas de extração e de caracterização.

2.1 Café

O início do plantio de café no Brasil se deu em 1727, em Belém, quando o Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta trouxe o grão da Guiana Francesa a pedido do governador do Maranhão e Grão Pará. Pouco mais de um século depois, em 1850, o Brasil já era o maior produtor mundial, sendo responsável por 40% do total de café produzido no mundo, percentagem que chegaria a 80% no início do século XX. (MARCOLAN; ESPINDULA, 2015; MEZZOMO; RIBEIRO, 1999).

Atualmente, o café é a segunda bebida mais consumida no mundo, ficando atrás apenas da água, e por isso, tornou-se, também, a segunda commodity mais comercializada globalmente, sendo o petróleo a primeira. Com uma produção de mais de 45 milhões de sacas de café arábica em 2018, o que representa mais de 36% da safra mundial, o Brasil continua sendo o maior produtor do grão do mundo (SOARES *et al.*, 2014; MATA; MARTINS; CAETANO, 2018; VEGRO, 2019).

Dentre as diversas fontes de óleo vegetal para a produção de cosméticos, fármacos e produtos alimentícios, o grão de café verde vem se destacando, sendo alvo de estudo por diversos pesquisadores. Este grão contém uma mistura complexa de nutrientes, como carboidratos, lipídios, vitaminas, minerais e compostos de nitrogênio, além de ser particularmente rico em compostos bioativos, como cafeína, diterpenos de cafestol e caveol e ácido clorogênico (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Segundo os trabalhos de Alves *et al.* (2017) e de Dorsey e Jones (2017), o café arábica é a espécie com maior valor de mercado devido à alta qualidade sensorial e características organolépticas e representa até 70% da produção mundial. Já o café robusta, que representa de 10 a 25% da produção mundial, não possui a mesma qualidade que o arábica em relação às características organolépticas, no entanto, tem um teor de cafeína 81% maior que o mais produzido, além de ser mais resistente a doenças, o que torna o plantio mais fácil.

Vidal (2001) explica que o grão do café é um sistema complexo e que vários

fatores como luz, umidade, temperatura e oxidação podem afetar a qualidade do grão. Estes fatores causam mudanças na composição química do café, tais como o teor de ácidos graxo devido à deterioração da qualidade do café.

2.1.1 Propriedades do grão

As propriedades do grão do café verde (ou café “cru”), como por exemplo, sua composição química, variam de acordo com fatores empregados, tais como a forma que é realizada a colheita, forma de armazenamento, tipos de processamento aplicado, fatores genéticos do grão, condições ambientais e do solo no plantio, entre vários outros. Os principais constituintes do grão são carboidratos de alta e baixa massa molar, ácidos orgânicos, compostos nitrogenados (como a cafeína, a trigonelina, os aminoácidos e proteínas), lipídios e cinzas. (SANTOS, 2010; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2001). A Tabela 1 apresenta a composição química dos grãos de café arábica e robusta segundo o trabalho de Rincon (2018).

Tabela 1 - Composição química dos grãos de café arábica (*Coffea arábica*) e robusta (*Coffea canéfora*).

| Composto | <i>Coffea arabica</i> | <i>Coffea canephora</i> |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Cafeína | 0,8 - 1,5% | 1,7 – 4,0% |
| Carboidratos | 50 - 55% | 37 – 47% |
| Trigonelina | 1 - 1,2% | 0,6 – 0,7% |
| Lipídeos | 12 – 18% | 9 – 13% |
| Ácidos clorogênicos | 5 – 8% | 7 – 10% |
| Proteínas | 11 – 13% | 11 – 13% |
| Minerais | 3,0 – 4,2% | 4,0 – 4,5% |

Fonte: Rincon (2018)

Destes compostos, três possuem grande destaque quando se fala em café: a cafeína, o ácido clorogênico e os lipídios. A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) tem efeito diurético e estimulante do sistema nervoso central e cardiovascular (MORGANO *et al.*, 2002), trazendo alterações benéficas no comportamento do homem adulto como o aumento da atenção e redução da fadiga e a melhora no desempenho em tarefas de vigilância (efeitos benéficos), e aumento da ansiedade como um efeito negativo (SMITH, 2002).

Os ácidos clorogênicos são encontrados na superfície do grão associados com a graxa cuticular e, também, no citoplasma. Estes compostos apresentam uma

estrutura fenólica, sendo este o principal fator relacionado à atividade antioxidante do café (FARAH; DONANGELO, 2006).

A maior parte dos lipídios é encontrada no interior das células do grão na forma líquida e uma pequena parte deles, a chamada cera do café, cobre o grão como um filme fino. O óleo do café é composto em sua maioria por triacilgliceróis (TAG) e ésteres diterpênicos entre diversos outros componentes (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

2.1.2 Óleo de café

Os lipídios estão entre componentes mais importantes dos grãos de café e são compostos, principalmente, por triglicerídeos com ácidos graxos em proporções semelhantes às encontradas nos óleos vegetais comestíveis. O ácido linoleico é o principal ácido graxo deste óleo, e está relacionado ao alívio de eczemas, além de ter propriedades terapêuticas para dermatites. Além disso, alguns outros compostos bioativos importantes, como polifenóis, tocoferóis e fitoesteróis, também possuem destaque na composição do óleo (DONG., *et al.*, 2021).

De acordo com Wagemaker (2009), o óleo de café é rico, também, em matéria insaponificável, como esteróis, tocoferóis, fosfatídeos e ceramidas, entre outros componentes, por isso apresenta dificuldade para ser refinado. Apesar disso, possui, devido à presença desta matéria, propriedades cosméticas de retenção da umidade, penetração e aderência na pele (TURATTI, 2001). Esta matéria insaponificável é constituída principalmente por dois álcoois diterpênicos, o cafestol e o caveol, que ocorrem na forma livre ou como monoésteres de ácidos graxos (WAGEMAKER, 2009).

Segundo os trabalhos de Esquivel e Jimenéz (2011) e de Kurzrock e Speer (2001) o óleo de café contém diterpenos em proporção de até 20% dos lipídios totais. Estes diterpenos têm recebido cada vez mais atenção nos últimos anos devido aos seus diferentes efeitos fisiológicos, além disso, o diterpeno 16-O-metilcafestol, por exemplo, pode ser usado como um indicador confiável para a presença de café Robusta em amostras de café, pois só é encontrado nesta espécie, que possui um valor de mercado menor que o café arábica. A composição da fração lipídica do café verde é apresentada na Tabela 2 (SPEER e KÖLLING-SPEER, 2006).

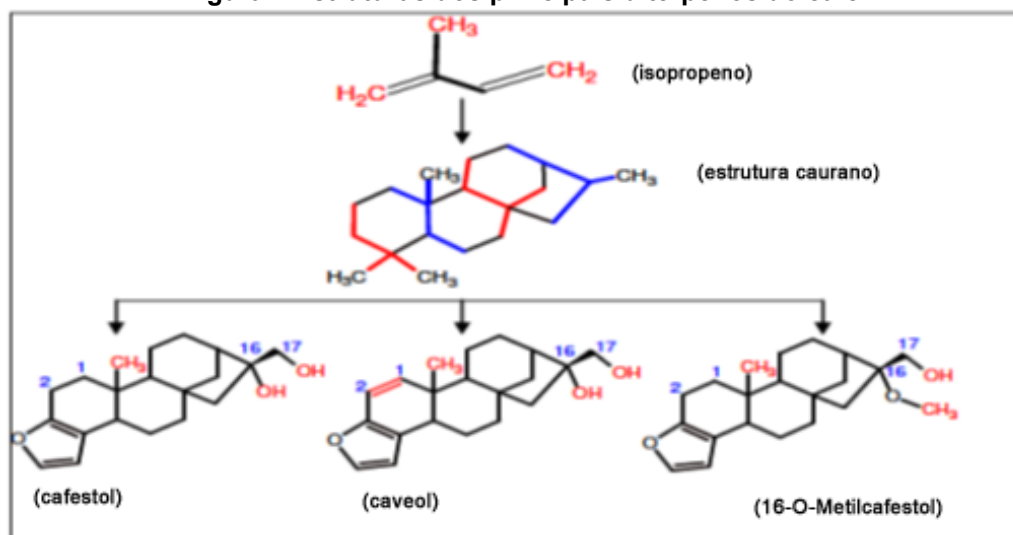
Tabela 2 Composição química da fração lipídica do café verde

| Componente | % de matéria seca |
|---|-------------------|
| Triglicerídeos | 75,2 |
| Ésteres de álcoois diterpenos e ácidos graxos | 18,5 |
| Álcoois diterpenos | 0,4 |
| Ésteres de esteróis e ácidos graxos | 3,2 |
| Esteróis | 2,2 |
| Tocoferóis | 0,04 – 0,06 |
| Fosfatídeos | 0,1 – 0,5 |
| Derivados de triptamina | 0,6 – 1,0 |

Fonte Speer e Kölling-Speer (2006)

Segundo o trabalho de Dong., *et al.* (2021), o cafestol e o caveol são os principais diterpenos encontrados no óleo de café verde. Este trabalho ainda afirma que a concentração de cafestol e caveol no óleo de café depende do método de extração do óleo e do solvente utilizado, tendo destaque para o uso do etanol para a obtenção de um óleo com maior concentração destes compostos.

Rincon, 2011, afirma que os diterpenos caveol (C₂₀H₂₆O₃) e cafestol (C₂₀H₂₈O₃) não têm sido detectados em nenhum outro alimento. Eles são classificados como álcoois de diterpenos penta cíclicos baseados na fusão de unidade de isopreno, com 5 átomos de carbono para formar o esqueleto caurano, grupo de diterpenos ciclizados em 4 anéis de 20 átomos de carbonos como típicos constituintes lipídicos. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular destes compostos.

Figura 1 Estruturas dos principais diterpenos do café

Fonte: Rincon (2011)

Os diterpenos cafestol e caveol apresentam efeitos adversos sobre o metabolismo humano, pois aumentam a produção de colesterol, podendo causar a hipercolesterolemia. Por outro lado, eles apresentam propriedades de quimioproteção contra toxinas de ação cancerígena e propriedades de proteção

contra os raios do sol, sendo utilizados na formulação de filtros solares (MARTIN *et al.*, 2001).

A presença de grande quantidade de material insaponificável e de esteróis permite que o óleo de café seja usado em diversos ramos da indústria de cosméticos, pois sua composição permite propriedades emolientes, amaciantes e hidratantes. Os esteróis presentes em sua matéria insaponificável lhe dão destaque para a aplicação, pela indústria farmacêutica, na produção de hormônios e como princípio ativo em cosméticos (SILVA, *et al.*, 2015; LAGO, 2001; TURATTI, 2001).

Os ácidos graxos que são encontrados no óleo de café, segundo o trabalho de Tsukui, Oigman e Rezende (2014) são: ácido palmítico (30%), ácido oleico (14%), ácido esteárico (4-5%), ácido mirístico (2-3%), ácido linolênico (C18:2 ω 6) (1-2%) e o ácido araquídico (1-2%). Os autores também afirmam que aproximadamente 20% dos ácidos graxos estão esterificados com diterpenos e uma pequena parte é encontrada nos ésteres de esteróis. Os principais ácidos graxos presentes nos ésteres diterpênicos são: ácido palmítico (40- 54%), ácido linoleico (19-30%), esteárico (8 -11%), oleico (8,2-15 %) e araquídico (4,5-6%), tendo um teor menor que 2% dos diterpenos esterificados com ácido mirístico, linolênico, eicosenoico e behênico. Eles ainda afirmam que outros diterpenos esterificados já foram encontrados, entre eles: gadoleiato, margarato, heneicosanoato e tricosanoato de caveol. Esta composição, segundo Oliveira (2018), pode ser analisada por meio de cromatografia gasosa. Este mesmo método foi utilizado por Tsukui, Oigman e Rezende (2014).

2.2 Métodos de extração

Segundo Eggers e Jaeger (2003), extração é uma operação unitária realizada para separar determinadas substâncias por meio de diversas matrizes, líquidas ou sólidas, através de processos químicos, físicos ou mecânicos. Existem diversos métodos para a extração de óleos a partir de matrizes vegetais. Entre os métodos e tecnologias de extração de óleos de grãos e sementes, se destacam as prensagens mecânica e hidráulica, a extração química, além de outras técnicas mais avançadas utilizando fluido supercrítico e enzimas. A principal extração a quente aplicada em pesquisas utiliza o equipamento chamado Soxhlet (LUTZ, 2008).

Segundo os trabalhos de Freitas, Garcia e Lago (2001) e de Oliveira *et al.* (2001), o óleo de café pode ser obtido utilizando solventes, os quais fornecem

produtos com diferentes quantidades de compostos aromáticos e ceras. Já o óleo industrializado normalmente é obtido por prensagem dos grãos.

Entre os métodos não tradicionais de extração, podem ser destacadas a extração com auxílio de ultrassom e micro-ondas (RIBEIRO, 2018). Estes métodos buscam diminuir o tempo do processo, a quantidade de solvente necessária ou, em alguns casos, o uso de elevadas temperaturas. Matos *et al.* (2010) e Abdullah e Koc (2013) compararam a extração pelo método de Soxhlet (método mais utilizado em pesquisas) e o assistido por ultrassom, e, em ambos os trabalhos, concluiu-se que o banho ultrassônico teve um rendimento de óleo maior que o método tradicional.

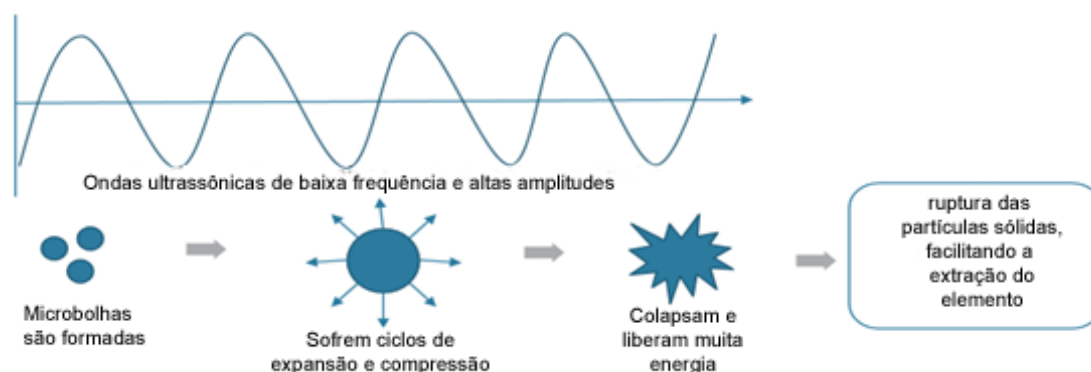
2.2.1 Extração em banho ultrassônico

A extração assistida por ultrassom é uma técnica de extração versátil, pois possui uma extensa aplicabilidade em diferentes tipos de amostras, apresentando excelente custo-benefício a partir do aumento do rendimento de extração, com menor quantidade de reagentes tóxicos e menor tempo de extração. (RUTKOWSKA *et al.*, 2017). Segundo Rodrigues e Fernandes (2017), este método é feito em um banho ultrassônico de baixa potência e alta frequência partir de um tanque de aço inoxidável com transdutores na parte inferior ou lateral que geram ondas ultrassônicas na faixa entre 20 e 400 kHz.

Picó (2013) explica que ultrassons são ondas mecânicas que necessitam de um meio elástico para se propagar. A técnica baseia-se, principalmente, no fenômeno da cavitação, representado na Figura 2. Ao ser propagada em um meio líquido, a onda de ultrassom induz a ocorrência de fases de compressão e descompressão, resultando em um deslocamento longitudinal das moléculas que o compõe (SORIA; VILLAMIEL, 2010).

Nestes ciclos de compressão e descompressão podem acontecer colisões entre as moléculas do meio, sendo que nas fases de descompressão, a intensidade é alta o suficiente para superar suas forças de atração, o que causa a formação de bolhas de gás entre as moléculas, as chamadas bolhas de cavitação (PINGRET *et al.*, 2013). O colapso dessas bolhas causa um intenso e muito curto aquecimento local, com temperaturas até aproximadamente 5000 K e pressões estimadas de 50-1000 atm. (SORIA; VILLAMIEL, 2010).

Figura 2 Representação do processo de cavitação da ocasionado pelo ultrassom



Fonte: Silva (2018)

Com efeito das bolhas sobre a superfície de um material sólido, a alta temperatura e pressão formam micro jatos de solvente voltados para a superfície sólida, e é este o fenômeno aplicado na extração de compostos vegetais, pois aumenta a pressão. Este efeito favorece a penetração e transporte do solvente, enquanto o incremento na temperatura melhora a solubilidade e difusividade (SANTOS, 2018).

2.2.2 Uso de solventes alternativos na extração

O n-hexano apresenta uma série de características determinantes para seu uso como solvente em um processo de extração, por exemplo, boa dissolução em óleo, faixa estreita de temperatura de ebulição, baixo calor latente de ebulição e imiscibilidade em água. No entanto, é importante notar que se trata de um solvente não-renovável, inflamável, alta volatilidade e toxicidade (LI *et al.*, 2014).

Por isto, Baümler, Carrín e Carelli (2016) afirmam ser muito importante a busca por outros solventes economicamente viáveis. Neste intuito, diversos autores, como Dagostin, Carpiné e Corazza, (2015) e Tuntiwattapun, Tongcumpou e Wiesenborn (2016) vêm apresentando estudos a respeito da utilização de álcoois como o metanol, etanol e isopropanol como solventes alternativos. Por apresentarem características vantajosas como menor grau de inflamabilidade, menor periculosidade para a saúde humana e não gerarem resíduos tóxicos, os álcoois de cadeia curta como o etanol (álcool etílico) e o isopropanol são classificados como solventes verdes e podem ser boas opções na substituição do n-hexano (JOHNSON e LUSAS, 1983; REGITANO-D'ARCE, 1985; RODRIGUES, 2011; SCHARLACK, 2015).

Em sua pesquisa, Tir *et al.* (2012) utilizaram o extrator Soxhlet com diferentes solventes (n-hexano, etanol, acetona, diclorometano, isopropanol e as misturas dos solventes n-hexano e isopropanol e de clorofórmio com metanol) para a obtenção do óleo de sementes de gergelim, investigando propriedades físico-químicas destes solventes, em especial a polaridade. Estes autores concluíram que o isopropanol é eficaz para o processo, pois, além de ser menos inflamável e tóxico, sua estrutura alifática permitiu a obtenção de um óleo com maior quantidade de esteróis e tocoferóis que os óleos obtidos pelos demais solventes.

Oliveira (2012) estudou a extração de óleo de maracujá com acetona, etanol e isopropanol de sementes de maracujá sob três diferentes técnicas (ultrassom, shaker e soxhlet), investigando a influência da relação semente / solvente, tempo e tipo de solvente. Também utilizou n-hexano, como solvente de extração para avaliar a extração de óleo em todo o processo de extração, para fazer uma comparação entre os solventes empregados. Os resultados indicaram que o ultrassom pode substituir a extração convencional, e demonstram que o tipo de extração interfere no resultado de teor de óleo extraído por cada solvente.

A polaridade do solvente utilizado pode interferir na extração dos óleos vegetais, sendo este um ponto de estudo de autores na busca de solventes verdes, para substituição do n-hexano no processo extrativo. Jisieike e Betiku (2020) estudaram o efeito da polaridade do solvente, do tempo de extração e da proporção solvente/amostra no rendimento da extração e na qualidade do óleo da semente de seringueira. Este estudo concluiu que, apesar do uso do isopropanol reduzir o rendimento do processo, ele permite a obtenção de um óleo rico em ácido linoleico e oleico.

Já o trabalho de Souza *et al.* (2019) demonstrou que é viável a substituição do n-hexano por etanol e por isopropanol na extração sólido-líquido do óleo de baru. Estes autores demonstraram que os óleos obtidos com os três solventes são similares, e, sendo o isopropanol e o etanol provenientes de fontes renováveis, podem ser considerados substituintes promissores para o n-hexano.

No trabalho de Gabriel (2020), realizado no grupo de pesquisa de extração de óleos vegetais da UTFPR-PG, foi aplicada a extração em banho ultrassônico, utilizando n-hexano, etanol e a mistura destes solventes, visando determinar a influência do solvente, da proporção solvente/amostra e da granulometria da amostra no processo extrativo. O trabalho demonstrou que a granulometria de

0,8mm e a proporção de solvente/amostra de 5/1 são as condições ideais para extração. Já em relação ao uso do etanol, este se mostrou viável como possível substituto do n-hexano.

2.3 Caracterização da cadeia de ácidos graxos do óleo de café

A cromatografia gasosa é uma técnica amplamente utilizada na pesquisa de lipídios para determinar a composição dos Ácidos Graxos em um curto período, através da separação de substâncias voláteis ou volatizáveis. O tempo de retenção de cada componente fornece um cromatograma onde os compostos podem ser identificados por comparação com padrões pré-analisados. É comumente usada para caracterizar a composição da amostra, quantificar analitos informativos (por exemplo, compostos tóxicos), identificar substâncias controladas, compostos aromáticos e detectar adulteração (CORDERO *et al.*, 2015; VISENTAINER, 2012; CHRISTIE, 1993).

Para a identificação de ácidos graxos de óleos vegetais, os lipídios devem ser convertidos em derivados mais voláteis, geralmente ésteres metílicos, embora outros ésteres também sejam usados para fins específicos. Esta conversão facilita o processo de separação das amostras, pois diminui o ponto de ebulição e evita a reação entre o ácido graxo presente no óleo e a fase estacionária da coluna capilar utilizada no cromatógrafo (CHRISTIE, 1993).

Oliveira (2018) e Tsukui, Oigman e Rezende (2014) afirmam em seus trabalhos que é possível caracterizar a cadeia de ácidos graxos através da cromatografia gasosa, porém nesta análise, acontece a degradação dos diterpenos, assim, análise destes compostos é possível apenas por outros métodos como a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. A degradação destes compostos tem como resultado a formação de desidroditerpenos do cafestol e caveol, associados ao aquecimento no injetor do cromatógrafo.

A espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR) é uma técnica rápida que não necessita muitas técnicas de preparo das amostras, sendo facilmente encontrada nos laboratórios. Esta técnica permite a análise qualitativa de compostos orgânicos porque os modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamentos) (ROHMAN, *et al.*,

2010). Sendo assim, um espectro de infravermelho geralmente contém mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de alguns picos, atuando como uma impressão digital de uma dada amostra quando utilizado integralmente. Além disso, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para análise quantitativa porque as intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Os estudos realizados nas últimas décadas comprovaram a viabilidade da espectroscopia FTIR para caracterizar óleos comestíveis usando vibrações de vários grupos químicos em comprimentos de onda específicos na região do infravermelho do espectro. Em seu trabalho, Raba *et al.* (2015) apresenta a Avaliação analítica do infravermelho do óleo de café, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 Avaliação analítica do infravermelho do óleo de café

| Comprimento de Onda | Grupos funcionais responsáveis |
|--|--|
| 3470 cm ⁻¹ | Sobretom da absorção de carbonila de éster de glicerídeo (C=O) |
| 3444 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento O-H dos hidroperóxidos |
| 3009 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento simétrico C-H das dupla ligações <i>cis</i> (HC=CH) |
| 2922 e 2853 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupo alifático CH ₂ da cadeia principal do ácido graxo |
| Ombros em 2956 e 2871 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupo alifático CH ₃ |
| 1744 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento de grupos funcionais éster carbonila de triglicerídeos (O-C = O) |
| pequeno ombro em 1771 cm ⁻¹ | Vibração de alongamento do grupo carbonila de ácido graxo livre (C=O) |
| 1654 cm ⁻¹ | Vibração do estiramento C=C <i>cis</i> -olefinas (<i>cis</i> RHC = CHR) |
| 1463 e 1458 cm ⁻¹ | Vibração do dobramento de C-H do grupo alifático CH ₂ e CH ₃ |
| 1418 cm ⁻¹ | Vibração oscilante de ligações C-H de olefinas <i>cis</i> -dissubstituídas |
| 1397 cm ⁻¹ | Dobrando em vibrações planas de ligações C-H do grupo <i>cis</i> -olefínico |
| 1378 cm ⁻¹ | Vibração simétrica de dobramento de ligações C-H do grupo CH ₂ |
| 1237 e 1160 cm ⁻¹ | Vibração de estiramento e oscilação do grupo éster C-O, CH ₂ |
| 1118 e 1099 cm ⁻¹ | Vibração de estiramento do grupo éster C-O |
| 966 cm ⁻¹ | Vibração de dobramento fora do plano do grupo <i>trans</i> -HC = CH- de olefinas dissubstituídas |
| 914 cm ⁻¹ | Vibração de dobramento fora do plano do grupo <i>cis</i> -HC = CH- |
| 722 cm ⁻¹ | Sobreposição de vibração de oscilação CH ₂ alifático e vibração fora do plano de olefinas <i>cis</i> -dissubstituídas |

Fonte: Raba *et al.* (2015)

A análise de componentes principais (Principal Component Analysis, PCA) é um dos métodos mais importantes utilizados na Quimiometria (ciência que relaciona medidas, feitas num sistema ou processo químico, ao estado do sistema utilizando métodos matemáticos e/ou estatísticos) e é a base para diversos métodos de

reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. Normalmente, a PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas (outliers) e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados (WU, *et al.*, 1997; MOITA; MOITA, 1998 e SILVA, *et al.*, 2005).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, será abordada a metodologia de extração em banho ultrassônico utilizando diferentes solventes e misturas destes para o óleo de café verde. Para isto, é apresentada a forma de determinação do tempo de saturação da extração por meio de curvas cinéticas, do teor de óleo obtido e as metodologias para caracterização dos extratos. Além disso, é descrito o procedimento para a interpretação dos seus resultados como ponto de partida para o estudo da influência da escolha dos solventes no processo.

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas amostras de café verde tipo Arabica provenientes do sítio Santo Antônio, no bairro Jacutinga, localizado em 23°23'28.5"S 49°24'51.2"O, no interior do Estado de São Paulo colhidas na safra de maio de 2020. A secagem prévia do material foi realizada no próprio local, em terreno amplo, durante 24 horas.

Em se tratando dos solventes para extração, foram utilizados foram n-hexano 100%, da marca Neon ($M=86,18 \text{ g.mol}^{-1}$), isopropanol 99%, da marca Vetec ($M=60,1 \text{ g.mol}^{-1}$) e etanol 99,9%, da marca PanReac AppliChem ($M=46,07 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo da amostra

O processo inicial de preparo das amostras consistiu na moagem dos grãos de café no moinho de facas da marca Marconi, modelo MA340, de acordo com a metodologia adaptada de Lago e Freitas (2006). Em seguida, foi utilizado o Agitador Eletromagnético com o conjunto de peneiras de aberturas padronizadas para obtenção de amostras com diâmetro médio de 0,8 mm.

A granulometria utilizada no processo extrativo foi definida por estudo prévio apresentado no trabalho de Gabriel (2020). Levou-se em consideração que o menor diâmetro de partícula aumenta o rendimento do óleo extraído, porém com a limitação de não se utilizarem partículas menores do que 0,8 mm, já que podem ser arrastadas no decorrer do processo por atravessarem o filtro de papel usado no ensaio, como explicado por Gabriel (2020). A amostra de café verde utilizada pode

ser observada na Fotografia 1.

Fotografia 1 Amostra de café verde moído



Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.2 Curva Cinética

A curva cinética foi construída utilizando os dados de extração em termos do teor de óleo obtido nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos, para se definir o tempo de saturação do processo. Estas extrações foram realizadas em duplicata, na temperatura fixa de 30°C para que não houvesse interferência da temperatura nas propriedades do óleo extraído como, por exemplo, oxidação e degradação térmica. Nesta etapa foram utilizados os três solventes puros, ou seja, o n-hexano, o etanol e o isopropanol. As curvas cinéticas das misturas não foram construídas, visto que, de acordo com o trabalho de Gabriel (2020), o uso destas misturas de solventes não altera significativamente a curva cinética.

Inicialmente, foram pesadas 10 gramas de amostra de café verde com diâmetro médio de 0,8 mm em Erlenmeyer, sendo utilizada balança analítica com precisão de 0,0001 g, modelo Mark 205 A (BEL Engineering). Em seguida, as amostras pesadas foram colocadas em contato com o solvente, na razão solvente/amostra de 5/1, conforme metodologia adaptada de Tsukui et.al. (2014).

O conjunto amostra/solvente foi colocado no banho ultrassônico de 25 Hz, da marca Tecnal, sendo o processo de extração realizado nos tempos definidos para a construção da curva cinética. No banho, tomou-se o cuidado para que as duas amostras ficassem lado a lado no equipamento, de forma que se garantisse homogeneidade de sonificação em ambas, como pode ser observado na Fotografia 2.

Fotografia 2 Processo de extração em banho ultrassônico



Fonte: Autoria própria (2021)

Após atingido o tempo de extração, o extrato foi transferido para um balão de fundo redondo (pesado previamente) com auxílio de uma peneira e de um funil com filtro de papel. Em seguida, o balão com a amostra foi colocado em rota- evaporador para remoção dos solventes. Finalizada a evaporação do solvente, o balão foi colocado em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo por 20 minutos. Após a retirada do dessecador, purgou-se nitrogênio gasoso inerte para retirada de qualquer umidade remanescente no conjunto, que foi pesado novamente para ser determinado o teor de óleo bruto extraído (TOB), de acordo com a Equação 1.

$$T_{OB}(\%) = \frac{P_o - P_b}{P_a} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

- TOB = Teor de óleo bruto
- P_o = Peso do balão com óleo P_b = Peso do balão vazio
- P_a = Peso da amostra triturada

Os dados de teor de óleo para cada tempo foram plotados para determinação da curva cinética, onde foi possível avaliar o tempo de saturação em que a porcentagem de óleo permaneceu constante. Com a análise desta curva, definiu-se um tempo fixo para as demais extrações.

3.2.3 Processo de Extração

Determinado o tempo de saturação do processo, as próximas etapas consistiram em se avaliar a extração do óleo de café verde em banho ultrassônico

utilizando-se o isopropanol, o etanol, o n-hexano e a mistura de solventes. O procedimento para a obtenção do óleo foi similar ao descrito para a construção da curva cinética, mantendo-se fixos o tempo extração, a proporção em massa de solvente/amostra (5/1) e a temperatura do banho (30°C), e variando-se os solventes conforme descrito na Tabela 3. A Fotografia 3 apresenta os extratos filtrados da amostra A5.

Fotografia 3 extrato filtrado após extração



Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme observa-se na Tabela 3, as extrações relativas às amostras denominadas A1, A5 e A6 foram realizadas utilizando-se os solventes puros isopropanol, n-hexano e etanol, respectivamente. Já as amostras A2, A3 e A4 foram extraídas com a mistura de isopropanol e n-hexano e as amostras A7, A8 e A9 com a mistura de etanol e n-hexano.

Tabela 3 Porcentagem em massa de solvente por amostra

| Amostra | % (massa) isopropanol | % (massa) n-hexano | % (massa) etanol |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| A1 | 100% | 0% | 0% |
| A2 | 75% | 25% | 0% |
| A3 | 50% | 50% | 0% |
| A4 | 25% | 75% | 0% |
| A5 | 0% | 100% | 0% |
| A6 | 0% | 0% | 100% |
| A7 | 0% | 25% | 75% |
| A8 | 0% | 50% | 50% |
| A9 | 0% | 75% | 25% |

Fonte: Autoria própria (2021)

O óleo obtido em cada ensaio de extração foi quantificado e armazenado em tubos do tipo ependorf ao abrigo da luz em um dessecador a vácuo. Estas amostras extraídas com diferentes solventes foram avaliadas em termos de teor de óleo

(conforme descrito anteriormente), concentração de ácidos graxos e grupos funcionais característicos, conforme será descrito na seção 3.2.4.

3.2.4 Caracterização do óleo

A caracterização do óleo foi realizada por duas análises diferentes, a cromatografia gasosa e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modo de reflexão total atenuado. A cromatografia teve como objetivo quantificar os ácidos graxos e a espectroscopia foi realizada para a análise dos grupos funcionais característicos.

3.2.4.1 Cromatografia Gasosa

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada no Centro de Pesquisa em Lipídios Vegetais e suas Aplicações (CEPELIVA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no campus Medianeira (UTFPR-MD), sendo as amostras envidas com acondicionamento para proteção das características do óleo. A metodologia consistiu na separação dos ésteres metílicos de Ácidos Graxos (AG) e separação em cromatografia gasosa.

Inicialmente, separaram-se em torno de 20 mg de cada amostra, utilizados na preparação dos ésteres metílicos de Ácidos Graxos para as análises em cromatógrafo a gás. Esta preparação foi efetuada conforme método descrito por Hartman e Lago (1973), e adaptado por Maia e Rodriguez-Amaya, (1993). Os ésteres foram armazenados a -18°C para análise posterior.

Os ésteres metílicos de Ácido Graxos foram separados em cromatógrafo a gás, com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida SelectFame CP 7420 (100 m, 0,25 mm e 0,25 μm d.i., Agilent J&W). As condições cromatográficas para a análise das amostras foram: vazões dos gases de 1,10 mLmin⁻¹ para o gás de arraste (He); 40 e 400 mLmin⁻¹ para o gás H₂ e para o ar sintético, respectivamente. A razão de divisão da amostra (split) foi de 1:100. As injeções foram realizadas em triplicatas e o volume das injeções foi de 2,0 μL . A identificação dos AG foi baseada na comparação dos tempos de retenção com os dos ésteres metílicos da mistura padrão contendo os isômeros geométricos dos ácidos linoleico e alfa-linolênico (Sigma Aldrich).

As quantificações foram efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (23:0) de concentração 1,0 mg mL⁻¹ em iso-octano. A adição do padrão interno foi realizada no tubo de esterificação, em seguida o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio e foi efetuada a pesagem da amostra no mesmo tubo. Para a determinação da quantidade dos AG identificados nas amostras, em mg g⁻¹ de amostra, foi utilizada a Equação 2 (Silveira *et al.*, 2017). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram estimados por análise triplicada da solução padrão diluída de tricosanato de metila (1,0 mg mL⁻¹), considerando a taxa de sinal-ruído em relação ao sinal de fundo como 3 e 10, respectivamente (Análise Comitê de Métodos, 1987). Estas análises foram realizadas em duplicata.

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot M_A \cdot F_{CEA}} \text{ (Equação 2)}$$

Em que:

- M_x = Massa do ácido graxo X em mg/g de amostra. M_p = Massa do padrão interno em miligramas.
- M_A = Massa da amostra em gramas. A_X = Área do ácido graxo X.
- A_p = Área do padrão interno. F_{CT} = Fator de correção teórico.
- F_{CEA} = Fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

3.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modo de reflexão total atenuado

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos por um espectrômetro FTIR Perkin Elmer Frontier, usando o modo de refletância total atenuada (ATR) na faixa de 650 - 4000 cm⁻¹, resolução de 4 pontos por cm⁻¹ e 16 acumulações de espectro por segundo. Esta etapa foi realizada de acordo com o trabalho de Torquato (2020), sendo os ensaios feitos no CEPELIVA da UTFPR-MD.

3.2.4.2.1 Análise dos Componentes Principais

Com base nos espectros de absorvância no infravermelho, obtido por refletância atenuada (FTIR-ATR) foram determinadas as componentes principais utilizando a linguagem de programação Python 3.0. Este procedimento foi realizado

visando agrupar as amostras de acordo com as suas similaridades em relação aos grupos funcionais característicos observados nos espectros.

3.2.4.2.1.1. *Pré-tratamento dos dados*

O arquivo de dados em formato xlsx (excel) foi importado para o ambiente de programação (*Jupyter notebook*), usando a biblioteca *pandas*. Os espectros foram interpolados utilizando o filtro digital *Savitzky-Golay*, que suaviza os dados sem gerar distorções na tendência. Para isso, foi utilizado a função *scipy.signal.savgol_filter*, contida na biblioteca *scipy*, com grau polinomial igual a 3, largura de janela igual a 5 (parâmetros que melhor ajustaram os dados) e derivada igual a 1. Essa função, contendo tais parâmetros, quando aplicada aos dados, interpola e retorna a derivada primeira dos espectros. Esse procedimento foi utilizado como pré-tratamento para eliminar a interferência da escolha da linha de base em cada espectro.

3.2.4.2.1.2. *Análise dos Componentes Principais*

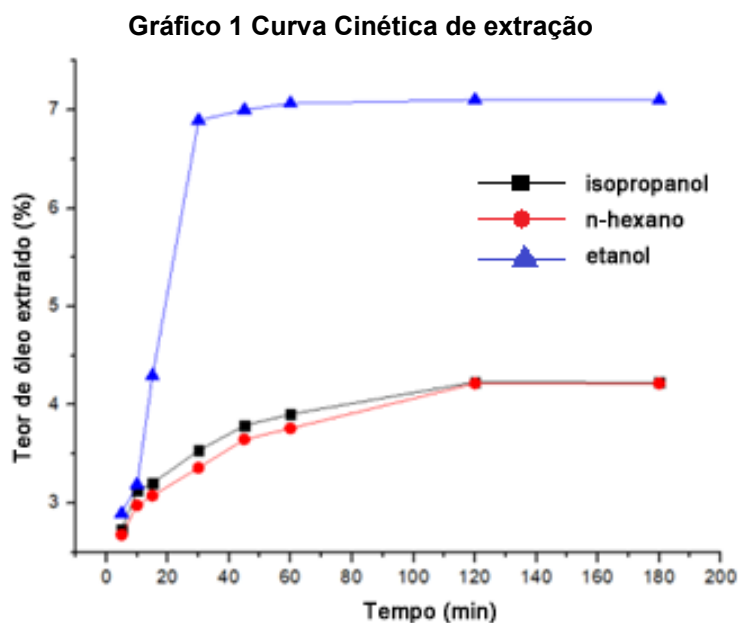
A determinação das componentes principais, das derivadas dos espectros, foi realizada utilizando a função PCA, contida na biblioteca *sklearn.decomposition*. Além disso, a variância explicada por cada componente principal foi obtida por meio da função *PCA().explained_variance_ratio*, também parte da biblioteca *sklearn*.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados a curva cinética da extração do óleo, os resultados de teor de óleo nas extrações com diferentes solventes e o teor de ácidos graxos identificado via análises cromatográficas. Além disso, serão descritos os grupos funcionais característicos identificados no óleo por espectroscopia FTIR-ATR e as análises das componentes principais.

4.1 Curva cinética

Os dados de teor de óleo obtidos em cada tempo de extração para os solventes isopropanol, etanol e n-hexano foram utilizados para construção da curva cinética, apresentada no Gráfico 1. Nesta etapa extraiu-se com proporção 5/1 solvente/amostra em duplicata, sendo as amostras constituídas de diâmetros médios de 0,8 mm.



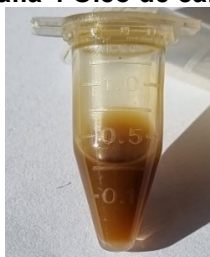
Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se no Gráfico 1 que nos primeiros dois primeiros tempos de extração (5 e 10 minutos), todos os solventes apresentaram resultados muito próximos, com pouca diferença no teor de óleo extraído, em torno de 3%. A partir dos 15 minutos, as curvas cinéticas começam a se diferenciar, sendo a maior alteração visualizada na curva do etanol. Com um teor de óleo na faixa de 7%, o processo utilizando o etanol atinge a saturação após 45 minutos, em que se nota pouca variação do teor de óleo com o aumento do tempo.

Por outro lado, ao se extrair o óleo com o isopropanol e com o n-hexano, verificou-se que o teor de óleo ficou praticamente constante (aproximadamente 4%) após 120 min de processo (Gráfico 1). A variação significativa no teor de óleo entre os solventes é um indicativo de que houve arraste de mais compostos na extração com o etanol devido a sua diferença de polaridade em relação aos demais solventes.

Após a análise das três curvas cinéticas, definiu-se o tempo padrão de extração para as próximas etapas como sendo de 120 min, uma vez que o objetivo do trabalho foi comparar o uso dos solventes na extração em condições idênticas de processo. O aspecto do óleo de café verde obtido pela extração com o n-hexano como solvente é visualizado na Fotografia 4.

Fotografia 4 Óleo de café verde



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 Teor de óleo

Para o processo de extração do óleo de café verde nove ensaios foram realizados em que variaram-se os solventes em cada um e que foram nomeados conforme descrito na Tabela 3, sendo os experimentos feitos em duplicata. O resultado do teor médio de óleo encontrado em cada amostra está apresentado na Tabela 4, assim como a análise do desvio padrão e o coeficiente de desvio.

Tabela 4 Teor de óleo de cada amostra

| Teor (g óleo / g amostra) | | | | |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|--------------|----------------------|
| Amostra | Teor 1 (g/g) | Teor 2 (g/g) | Média | Desvio Padrão |
| A1 | 5,0727% | 5,1408% | 5,107% | 0,0003403 |
| A2 | 5,9191% | 5,7032% | 5,811% | 0,0010793 |
| A3 | 6,3348% | 6,6618% | 6,498% | 0,0016348 |
| A4 | 5,7812% | 5,5922% | 5,687% | 0,0009449 |
| A5 | 5,3792% | 4,7839% | 5,082% | 0,0029765 |
| A6 | 6,7540% | 7,4515% | 7,103% | 0,0034877 |
| A7 | 5,5116% | 6,2303% | 5,871% | 0,0035940 |
| A8 | 5,7061% | 5,3793% | 5,543% | 0,0016337 |
| A9 | 5,0957% | 5,7106% | 5,403% | 0,0030744 |

Fonte: Autoria própria (2021)

Comparando-se os valores de teor de óleo da Tabela 4, as extrações utilizando o isopropanol (A1) e o n-hexano (A5) apresentaram valores próximos de teor médio em torno de 5%. No entanto, nota-se que o uso das misturas destes solventes resultou em uma maior porcentagem de óleo obtida, sendo a proporção 1:1 (A3) a que apresentou maior teor médio de óleo.

Já ao se analisar a extração com o etanol na Tabela 4, percebe-se que o solvente puro foi capaz de extrair uma quantidade consideravelmente maior do que com o n-hexano puro, 7,1% e 5,08% respectivamente. As misturas de etanol com n-hexano ocasionaram uma diminuição no teor médio de óleo, conforme aumentou-se a proporção de n-hexano na mistura.

Durante a realização dos experimentos notou-se que nas amostras extraídas utilizando o etanol, houve a formação de uma substância com características de cera, fortemente aderida à parede do balão de fundo redondo utilizado para a rotaevaporação. Esta substância não se mostrou solúvel no n-hexano, por isto, no caso do etanol, realizou-se uma segunda dissolução, em n-hexano, e este segundo extrato passou pelos mesmos processos de remoção do solvente para se calcular o teor real de óleo. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Teor real de óleo das Amostras A6, A7, A8 e A9

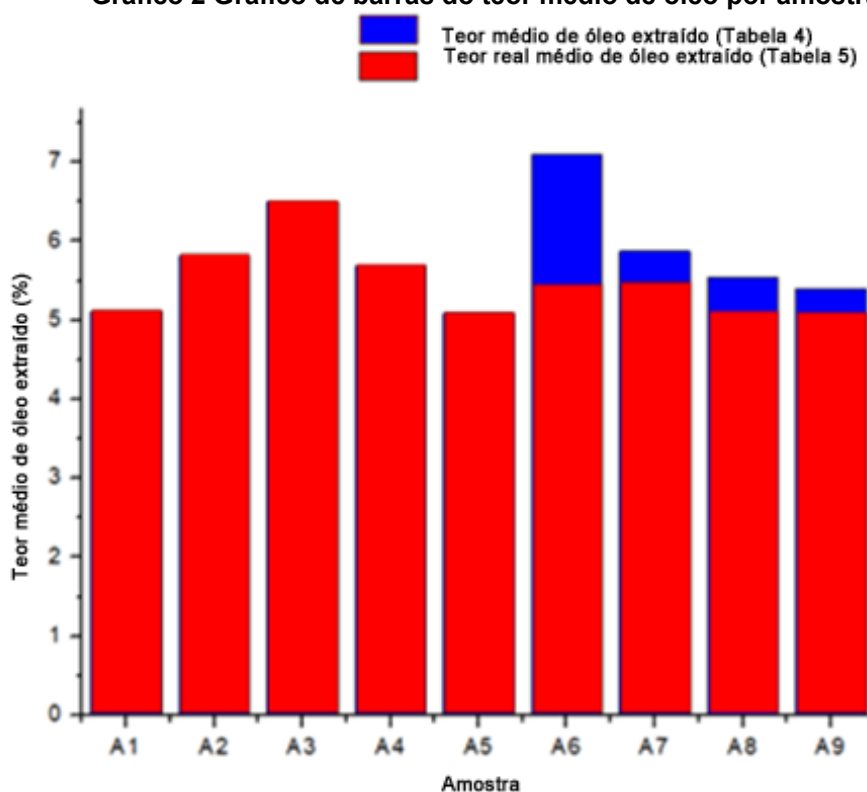
| Teor (g óleo / g amostra) | | | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------|---------------|
| Amostra | Teor 1 (g/g) | Teor 2 (g/g) | Média | Desvio Padrão |
| A6b | 5,2006% | 5,6632% | 5,432% | 0,002312976 |
| A7b | 5,1809% | 5,7319% | 5,456% | 0,002755295 |
| A8b | 5,3067% | 4,8952% | 5,101% | 0,002057286 |
| A9b | 4,7390% | 5,4251% | 5,082% | 0,003430237 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando os resultados das amostras extraídas com etanol da Tabela 4 (A6, A7, A8 e A9) com os da Tabela 5 (A6b, A7b, A8b e A9b), é possível verificar que o teor de óleo obtido no extrato bruto (A6), foi aproximadamente 2% maior do que a da amostra A6b, indicando uma possível interferência destes outros compostos. Já nas misturas esta diminuição no teor de óleo não foi tão expressiva, ficando em torno de 0,4%. Assim, observando-se o teor de óleo real (Tabela 5) extraído com o etanol, nota-se que é próximo ao das misturas de isopropanol e n-hexano (A2, A3 e A4) e dos dois solventes puros (A1 e A5), todas no intervalo de 5 a 6,5%. Desta forma, há um indicativo de que o uso dos solventes menos tóxicos seja eficaz na extração do óleo de café verde, já que os teores de óleo foram próximos.

Sendo assim, destaca-se o uso da mistura de isopropanol e n-hexano nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3, e de etanol e n-hexano na proporção 3:1, pois todas as amostras com estas proporções apresentaram um teor de óleo extraído maior que no uso do n-hexano puro. As extrações utilizando o isopropanol e etanol puros apresentaram rendimentos médios um pouco maiores que o n-hexano. Os resultados apresentados nas tabelas 5 e 6 também podem ser visualizados no gráfico com os teores médios de óleo, apresentado no Gráfico 2.

Gráfico 2 Gráfico de barras do teor médio de óleo por amostra



Fonte: Autoria própria (2022)

4.3 Análise em cromatógrafo a gás

As amostras de óleo de café verde extraídas foram enviadas para o CEPELIVA da UTFPR-MD para serem caracterizadas. A primeira etapa da caracterização consistiu na Cromatografia Gasosa para identificação dos ácidos graxos.

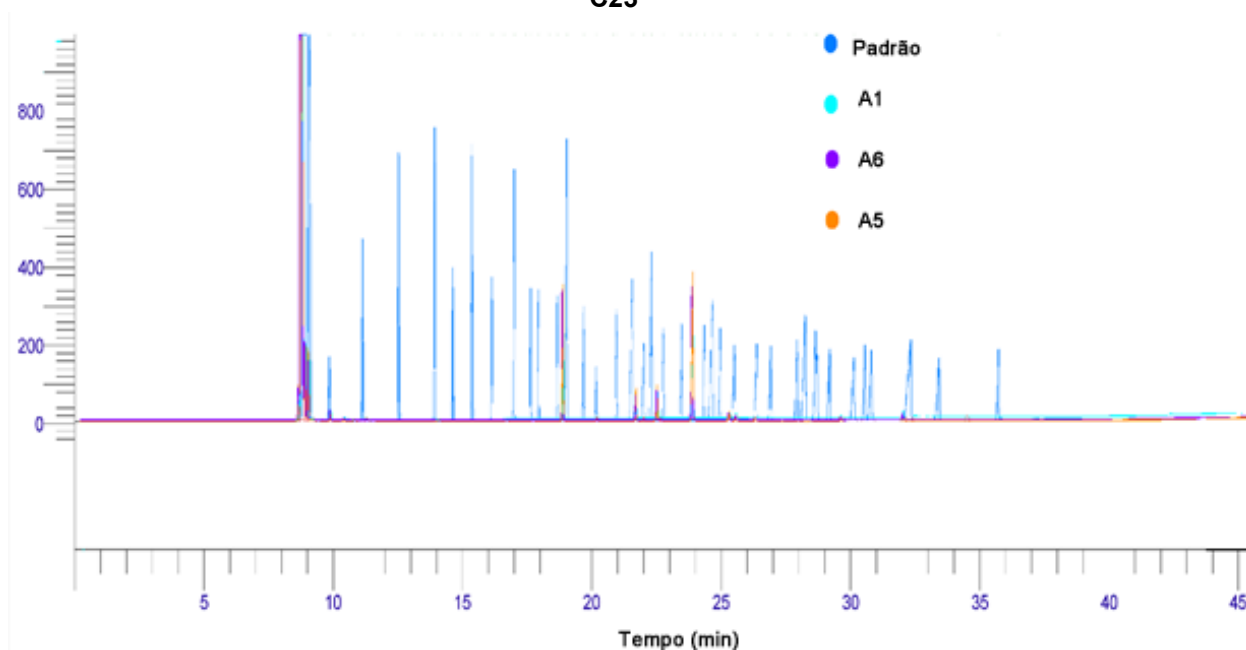
Diferentemente do trabalho de Gabriel (2020), que fez a análise utilizando apenas a fração hexânica de todas as amostras, para caracterização dos óleos obtidos neste trabalho, foram utilizadas apenas amostras passadas pela primeira etapa da extração, já que a solubilização em n-hexano na segunda etapa poderia mascarar a presença de algum componente extraído pelo etanol que não fosse

solúvel no outro solvente. A cera formada na parede não foi coletada para as análises de caracterização do óleo, pois poderia danificar os equipamentos ou causar interferências nos resultados.

Realizaram-se análises cromatográficas para as amostras em duplicatas dos extratos obtidos a fim de se comparar a quantificação de ácidos graxos totais em cada extração, verificando assim a eficiência do uso de mistura de solventes na extração de ácidos graxos. Por meio da Equação 2 e da análise dos cromatogramas (Apêndice A), foi possível calcular a composição de ácidos graxos das amostras, como pode ser observado na Tabela 6, em que estão apresentados a média e o desvio padrão dos resultados.

Um exemplo dos cromatogramas pode ser visto no Gráfico 3 em que se sobrepõem os dados do padrão C23 com os das amostras extraídas com os solventes puros. Para facilitar a observação dos resultados da Tabela 6, as médias das análises em duplicata foram agrupadas na Tabela 7, em que se pode entender melhor a influência do solvente na composição dos ácidos graxos¹.

Gráfico 3 Sobreposição dos cromatogramas referentes às amostras A1, A5 e A6 e do padrão C23



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 6 Concentração de Ácidos Graxos em mg.g⁻¹ de extrato

| Ácido Graxo | C16:0 | C17 | C18:0 | C18:1n-9 | C18:2n-6 | C20:0 | C18:3n-3 | C20:1 | C20:4n-6 | |
|-------------|-----------------|--------|-------|----------|----------|--------|----------|-------|----------|------|
| A1 | Média mg/g | 312,46 | 0,87 | 64,95 | 83,40 | 429,44 | 21,45 | 14,29 | 2,22 | 6,54 |
| | Desv. Pad. mg/g | 1,47 | 0,02 | 2,89 | 1,21 | 6,08 | 0,71 | 0,69 | 0,09 | 0,22 |
| A2 | Média mg/g | 313,13 | 1,08 | 72,09 | 85,85 | 411,42 | 25,29 | 13,30 | 2,59 | 7,50 |
| | Desv. Pad. mg/g | 0,88 | 0,03 | 3,91 | 1,56 | 8,32 | 1,97 | 0,72 | 0,18 | 0,62 |
| A3 | Média mg/g | 310,23 | 0,89 | 72,02 | 87,83 | 409,79 | 24,83 | 13,21 | 4,11 | 7,05 |
| | Desv. Pad. mg/g | 2,23 | 0,00 | 2,86 | 2,13 | 7,41 | 0,80 | 0,71 | 0,16 | 0,14 |
| A4 | Média mg/g | 310,04 | 0,93 | 72,57 | 85,81 | 411,99 | 24,65 | 13,29 | 2,57 | 6,84 |
| | Desv. Pad. mg/g | 0,63 | 0,05 | 5,60 | 2,33 | 11,35 | 1,66 | 1,13 | 0,21 | 0,14 |
| A5 | Média mg/g | 310,67 | 0,94 | 73,90 | 86,94 | 409,86 | 25,42 | 12,78 | 2,70 | 6,84 |
| | Desv. Pad. mg/g | 0,34 | 0,02 | 0,79 | 0,28 | 1,35 | 0,48 | 0,08 | 0,04 | 0,18 |
| A6 | Média mg/g | 314,05 | 1,04 | 68,85 | 85,34 | 416,91 | 22,83 | 13,61 | 2,35 | 5,88 |
| | Desv. Pad. mg/g | 1,90 | 0,02 | 5,76 | 1,80 | 9,91 | 1,82 | 0,74 | 0,13 | 0,32 |
| A7 | Média mg/g | 311,67 | 0,93 | 72,24 | 86,12 | 410,45 | 26,78 | 13,21 | 2,73 | 7,81 |
| | Desv. Pad. mg/g | 0,79 | 0,02 | 5,36 | 1,87 | 10,91 | 1,27 | 0,85 | 0,23 | 0,36 |
| A8 | Média mg/g | 309,71 | 0,88 | 63,45 | 84,99 | 418,63 | 21,76 | 13,26 | 2,33 | 6,48 |
| | Desv. Pad. mg/g | 0,38 | 0,05 | 0,12 | 3,18 | 15,41 | 1,39 | 0,43 | 0,02 | 0,29 |
| A9 | Média mg/g | 310,46 | 0,95 | 75,38 | 87,37 | 405,80 | 26,84 | 12,77 | 2,77 | 7,67 |
| | Desv. Pad. mg/g | 1,00 | 0,01 | 1,00 | 0,29 | 1,80 | 0,67 | 0,11 | 0,04 | 0,22 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7 Valores médios de concentração de Ácidos Graxos em mg.g⁻¹ de extrato

| Ácido Graxo | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g | mg/g |
| C16:0 | 312,46 | 313,13 | 310,23 | 310,04 | 310,67 | 314,05 | 311,67 | 309,71 | 310,46 |
| C17 | 0,87 | 1,08 | 0,89 | 0,93 | 0,94 | 1,04 | 0,93 | 0,88 | 0,95 |
| C18:0 | 64,95 | 72,09 | 72,02 | 72,57 | 73,90 | 68,85 | 72,24 | 63,45 | 75,38 |
| C18:1n-9 | 83,40 | 85,85 | 87,83 | 85,81 | 86,94 | 85,34 | 86,12 | 84,99 | 87,37 |
| C18:2n-6 | 429,44 | 411,42 | 409,79 | 411,99 | 409,86 | 416,91 | 410,45 | 418,63 | 405,80 |
| C20:0 | 21,45 | 25,29 | 24,83 | 24,65 | 25,42 | 22,83 | 26,78 | 21,76 | 26,84 |
| C18:3n-3 | 14,29 | 13,30 | 13,21 | 13,29 | 12,78 | 13,61 | 13,21 | 13,26 | 12,77 |
| C20:1 | 2,22 | 2,59 | 4,11 | 2,57 | 2,70 | 2,35 | 2,73 | 2,33 | 2,77 |
| C20:4n-6 | 6,54 | 7,50 | 7,05 | 6,84 | 6,84 | 5,88 | 7,81 | 6,48 | 7,67 |
| TOTAL | 935,63 | 932,25 | 929,95 | 928,70 | 930,07 | 930,85 | 931,94 | 921,49 | 929,99 |

¹Os ácidos graxos apresentados são: C16:0 - Ácido palmítico; C17 - Ácido margárico; C18:0 - Ácido esteárico; C18:1n-9 - Ácido oléico; C18:2n-6 - Ácido linoléico; C20:0 - Ácido araquídico; C18:3n-3 - Ácido linolênico; C20:1 - Ácido gadoléico; C20:4n-6 - Ácido araquidônico;

Fonte: Autoria própria (2022)

Observando-se os dados da Tabela 7, é possível notar que as diferenças entre as concentrações de cada ácido graxo foram muito pequenas, como por exemplo para o C16:0, a diferença entre o maior (A6) e o menor valor (A8) foi de apenas 4,34 mg.g-1. Já para o C17, esta diferença entre o extremo superior (A2) e o inferior (A1) foi de apenas 0,19 mg.g-1. A maior diferença observada foi na concentração de C18:2n-6, cuja maior concentração foi notada na amostra A1 e a menor na A9, apresentando uma diferença de 23,64 mg.g-1, ou seja, apenas 5,5%.

Ainda na Tabela 7, analisando-se o valor do total de AGs de cada amostra, é possível observar que a diferença entre a maior e a menor concentração total é de 14,14 mg.g-1, o que equivale a uma diferença menor que 2% entre as amostras extraídas com diferentes solventes. Desta forma, pode ser apresentada uma classificação de concentração por ácido graxo, em que numera-se numa escala de 1 a 9 cada amostra, sendo o número 1 representativo da maior concentração e decrescendo a concentração de AG até o número 9.

Com estes dados, é possível classificar a influência do solvente utilizado para a concentração de cada AG, como apresentado no quadro apresentado no Quadro 2, obtida com o comando ORDEM.EQ do Excel. Neste quadro apresenta-se também o tipo de saturação de cada AG, para uma análise de nível nutricional.

Quadro 2 Classificação da concentração de cada ácido graxo nas amostras

| Ácido Graxo | Tipo de insaturação | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 |
|-------------|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| C16:0 | Saturado | 3 | 2 | 7 | 8 | 5 | 1 | 4 | 9 | 6 |
| C17 | Saturado | 9 | 1 | 7 | 6 | 4 | 2 | 5 | 8 | 3 |
| C18:0 | Saturado | 8 | 5 | 6 | 3 | 2 | 7 | 4 | 9 | 1 |
| C18:1n-9 | Monoinsaturado | 9 | 5 | 1 | 6 | 3 | 7 | 4 | 8 | 2 |
| C18:2n-6 | Poli-insaturado | 1 | 5 | 8 | 4 | 7 | 3 | 6 | 2 | 9 |
| C20:0 | Saturado | 9 | 4 | 5 | 6 | 3 | 7 | 2 | 8 | 1 |
| C18:3n-3 | Poli-insaturado | 1 | 3 | 6 | 4 | 8 | 2 | 7 | 5 | 9 |
| C20:1 | Monoinsaturado | 9 | 5 | 1 | 6 | 4 | 7 | 3 | 8 | 2 |
| C20:4n-6 | Poli-insaturado | 7 | 3 | 4 | 5 | 6 | 9 | 1 | 8 | 2 |

Fonte: Autoria própria (2022)

A presença dos ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados são de grande interesse comercial, assim, destaca-se, pela classificação do Quadro 2 que a amostra A1, extraída com 100% de isopropanol, apresentou a maior concentração de dois destes ácidos Graxos Poli-insaturados, o ácido linoleico (C18:2n-6) e o ácido linolênico (C18:3n-3). Já a amostra A3, extraída com a mistura de isopropanol e

hexano em iguais proporções, se destacou pela maior concentração dos AG Monoinsaturados, o ácido gadoléico (C20:1) e ácido elaídico (C18:1n-9).

Analisando esta classificação e os dados da Tabela 7 observa-se que as diferenças de concentração dos AGs existem, porém são pequenas, sendo mais um indicativo da viabilidade da substituição parcial ou total do n-hexano na extração do óleo de café verde. Para uma segunda análise, os resultados da Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modo de reflexão total atenuado podem ser uma forma de comprovar os resultados.

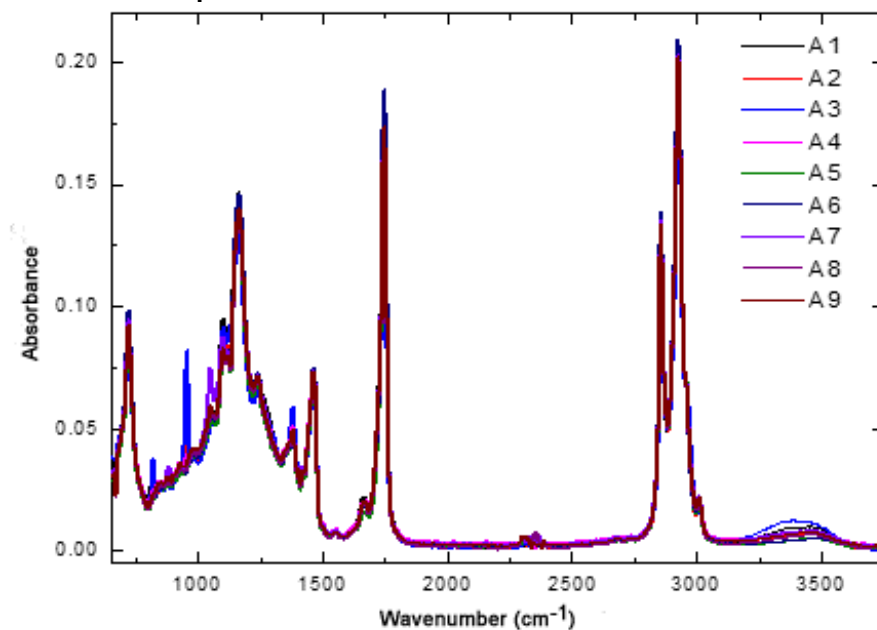
4.4 Análise em espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR

A segunda etapa da caracterização realizada no CEPELIVA da UTFPR-MD Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - modo de reflexão total atenuado para identificação dos grupos funcionais característicos. Esta metodologia foi realizada em cada uma das 9 amostras de óleo de café verde.

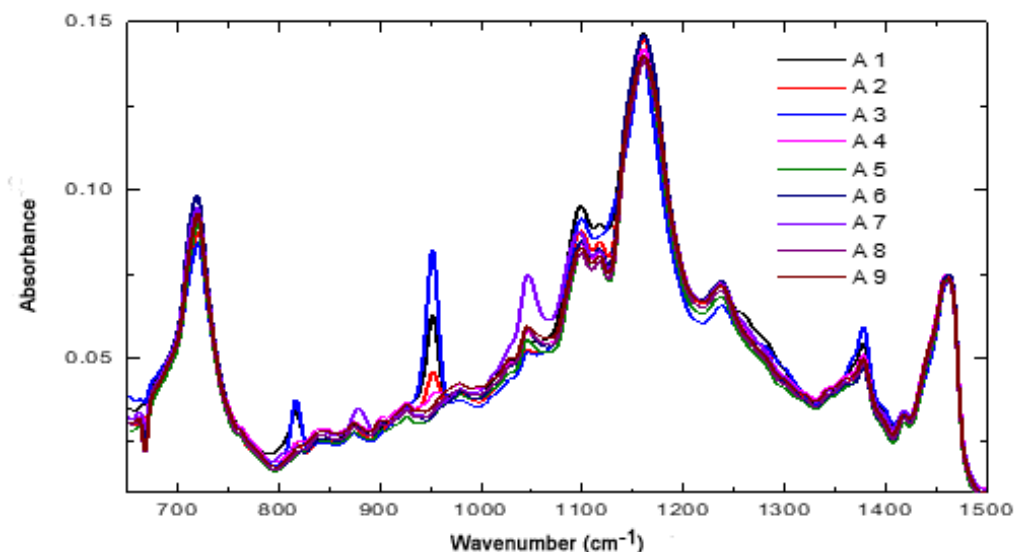
Em uma primeira análise dos espectros das amostras (Gráfico 4), nota-se que os mesmos são muito similares, apresentando pequenas variações, principalmente entre os números de onda entre 650cm⁻¹ e 1500cm⁻¹. Esta região pode ser observada no Gráfico 5 na qual foi feito um corte com mais detalhes das alterações.

Comparando os resultados do Gráfico 4 com os dados apresentados no trabalho de Raba *et al.* (2015), os espectros de todas as amostras estão dentro dos padrões do óleo de café verde, não apresentando vibrações características de óleos degradados. Caso fossem observadas alterações na região de 1690 cm⁻¹, estas indicariam a presença de ácidos carboxílicos, característicos da oxidação de óleos vegetais (SOUZA *et al.*, 2021).

Gráfico 4 Espectros de FTIR das amostras de óleo de café verde



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 5 Espectros de FTIR na região entre 650 e 1500 cm^{-1} das amostras de óleo de café

Fonte: Autoria própria (2022)

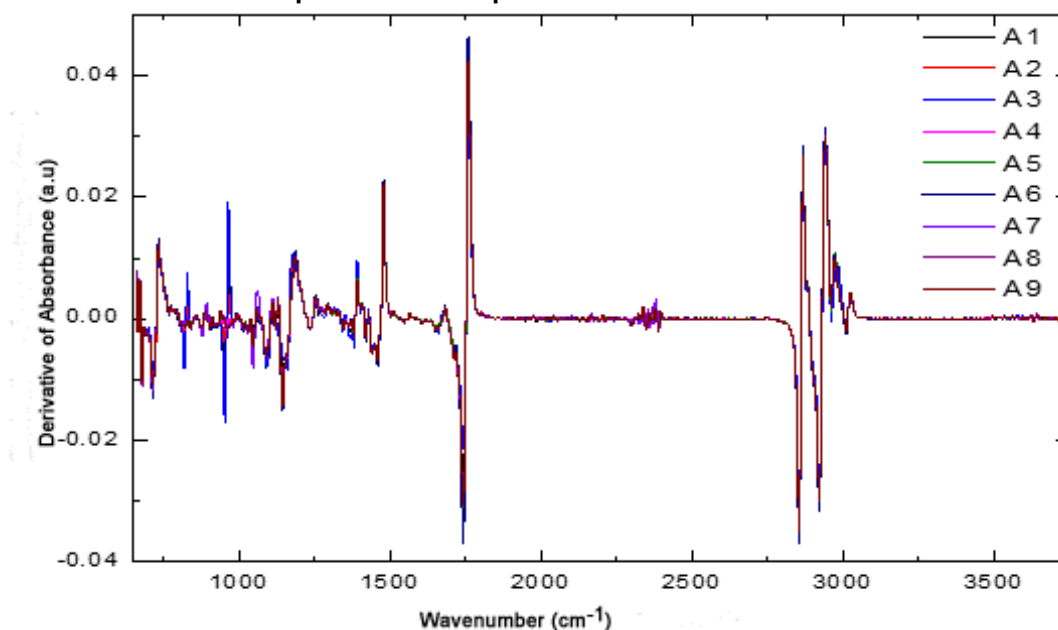
Como os espectros apresentam poucas diferenças, uma análise dos componentes principais foi realizada para identificar se alguma das amostras possui alguma alteração de maior impacto na concentração de ácidos graxos.

4.5 Análise dos componentes principais

Com o intuito de aumentar a área de abrangência e contornar o problema da sobreposição de espectros, utilizou-se a espectrofotometria derivada, apresentada no Gráfico 6. Essa função, contendo tais parâmetros, foi aplicada aos dados,

interpolando e retornando a derivada primeira dos espectros. Esse procedimento foi utilizado como pré-tratamento para eliminar a interferência da escolha da linha de base em cada espectro.

Gráfico 6 Derivada primeira dos espectros das amostras de óleo de café verde



Fonte: Autoria própria (2022)

Os espectros obtidos apresentaram 836 variáveis, sendo assim, é inviável a análise de cada uma delas. Para isto, o método PCA reduziu o número de variáveis para nove componentes principais, visto que este foi o número de amostras analisadas. A determinação dos componentes principais foi realizada pela variação explicada das amostras e os dados desta análise encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 Variação explicada dos componentes principais

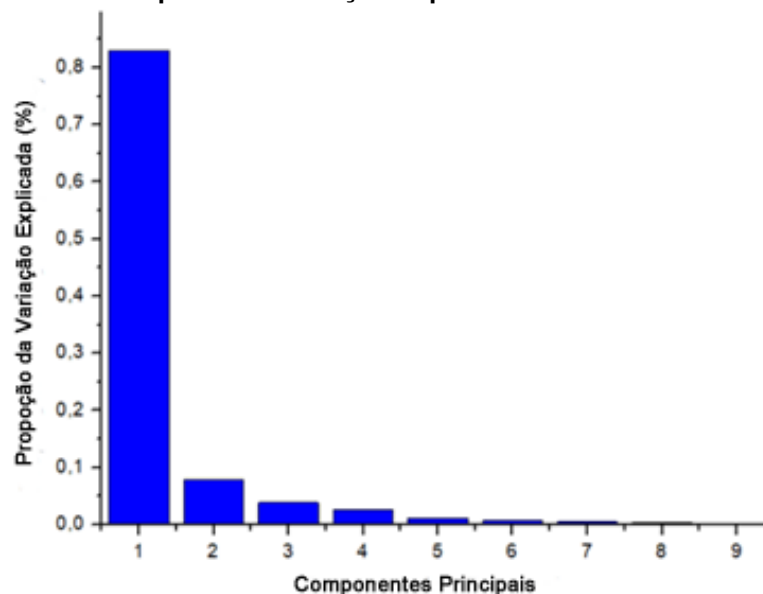
| Componente Principal | Variação Explicada | Proporção da Variação Explicada (%) |
|----------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,8305 | 83,051% |
| 2 | 0,0786 | 7,858% |
| 3 | 0,0382 | 3,818% |
| 4 | 0,0254 | 2,540% |
| 5 | 0,0108 | 1,076% |
| 6 | 0,0076 | 0,757% |
| 7 | 0,0048 | 0,476% |
| 8 | 0,0042 | 0,423% |
| 9 | 5,98E-31 | 0,000% |

Fonte: Autoria própria (2022)

O gráfico de barras da variância explicada para cada componente (Gráfico 7) demonstra que somente as duas primeiras componentes são necessárias para

explicar a maior parte da variância. É possível observar que 83,05% das variações são explicadas pela Componente Principal 1 (PC1) e 7,9% são explicadas pela Componente Principal 2 (PC2).

Gráfico 7 Proporção da Variação Explicada das amostras de óleo de café



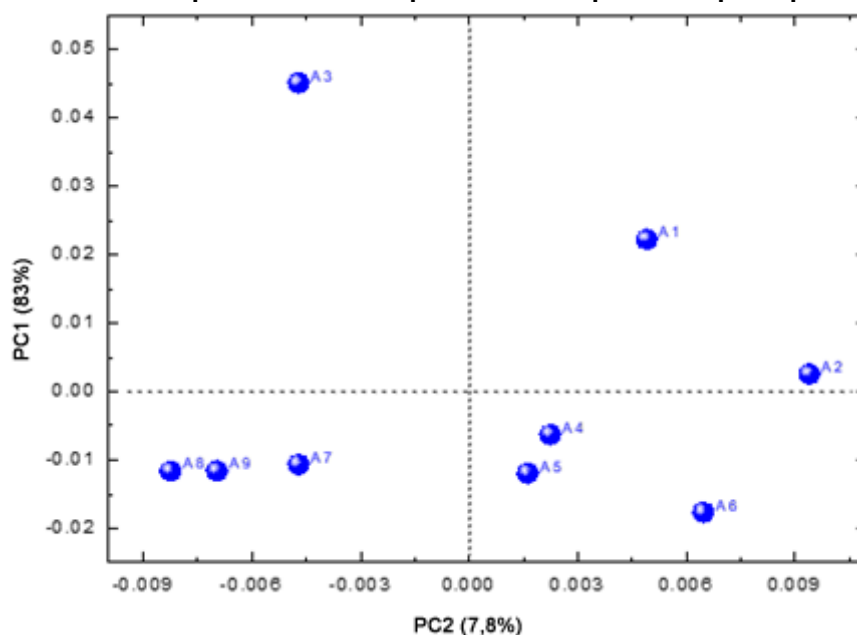
Fonte: Autoria própria (2022)

Considerando que a PC1 e a PC2 explicam mais de 90% das variações, a plotagem do gráfico dos valores destas duas primeiras componentes (Gráfico 8) apresenta a distinção entre as amostras pelo agrupamento delas. Nota-se, através da PCA, que as amostras possuem diferenças pequenas entre si, demonstrando três agrupamentos distintos, com destaque para as amostras nomeadas como A1, A2 e A3.

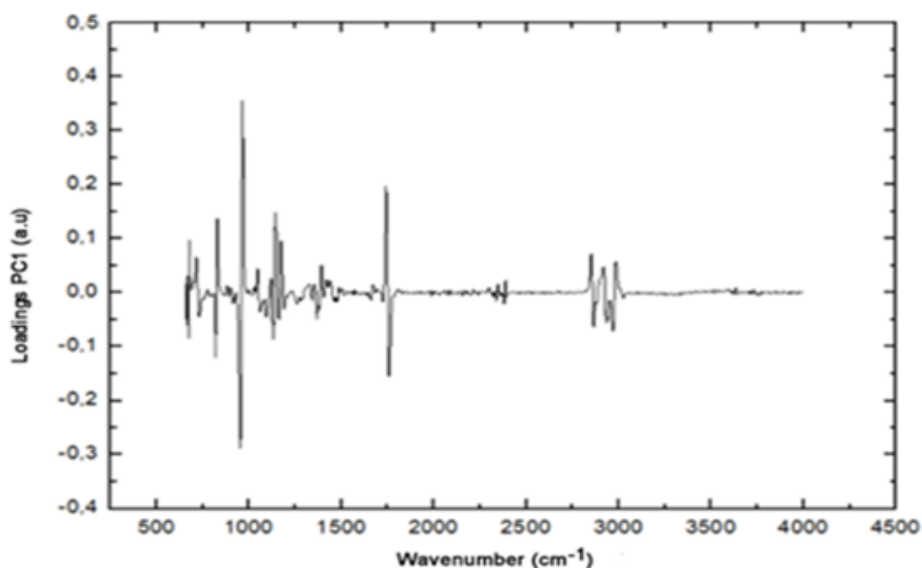
Apesar das amostras A1, A2 e A3 estarem mais afastadas dos demais agrupamentos (Gráfico 8), a diferença dos valores no eixo PC1, que representa a maior influência, é pequena. Mais uma vez, há indicativos de que a utilização de solventes alcoólicos na extração do óleo de café verde é uma alternativa à substituição total ou parcial do n-hexano.

Considerando ainda que 83% das variações são explicadas pela PC1, o loadingplot (Gráfico 9) desta componente (adimensional) pelo número de ondas (cm^{-1}) torna possível a análise das bandas onde foram observadas maiores variações.

Comparando este gráfico com os dados do Quadro 1, é possível avaliar que a banda de 960 cm^{-1} , correspondente à vibração de dobramento fora do plano do grupo $\text{trans-HC}=\text{CH-}$ de olefinas dissustituídas, é a banda que mais contribuiu para as variações relativas à componente principal 1.

Gráfico 8 Dispersão das duas primeiras componentes principais

Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 9 Loadingplot PC1

Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados da Espectroscopia FTIR-ATR corroboraram com os da Cromatografia Gasosa, em que foi possível verificar que a mudança dos solventes não ocasionou alterações significativas na composição dos ácidos graxos e dos grupos funcionais característicos. Desta forma, há a possibilidade de se utilizar o etanol e o isopropanol como solventes na extração do óleo de café verde em substituição parcial ou total ao n-hexano, sendo assim, diminuindo a toxicidade do processo.

5 CONCLUSÃO

A revisão da literatura demonstrou que o uso do banho ultrassônico para a extração do óleo de café verde vem sendo amplamente empregado, visto que facilita a extração sem o aumento da temperatura. Os resultados obtidos neste trabalho também demonstraram a efetividade deste método, sendo o tempo de saturação do processo extrativo alcançado em 120 minutos, menor que aquele apresentado pelos outros métodos segundo a literatura.

Ainda analisando o tempo de extração, todos os solventes e misturas utilizados se mostraram eficientes para a obtenção do óleo de café verde, pois as curvas cinéticas do isopropanol e n-hexano apresentaram comportamentos similares e para os três solventes utilizados o tempo de 120 minutos foi suficiente para atingir o ponto de saturação.

Pela análise do teor de óleo obtido em cada solvente e mistura, foi possível concluir que a substituição do n-hexano por isopropanol e etanol, assim como uma mistura de n-hexano com estes solventes em diferentes proporções é viável. Observou-se que as quantidades de óleo obtidas para as diferentes condições de processo foram similares.

A análise dos resultados da cromatografia gasosa mostrou que a substituição total ou parcial do n-hexano pelo isopropanol ou etanol não ocasionou alterações significativas na composição dos ácidos graxos dos óleos. As pequenas alterações observadas foram positivas, com um leve aumento na concentração de ácidos graxos como o ácido linolênico e linoleico nas amostras extraídas isopropanol puro e do ácido gadoléico e ácido elaídico na mistura de isopropanol e n-hexano na proporção 3:1.

Os dados da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (modo de reflexão total atenuado) apresentaram concordância com a dos resultados observados na cromatografia, uma vez que os espectros de todas as amostras foram similares. As pequenas diferenças foram interpretadas na identificação dos componentes principais, na qual se visualizou que as misturas de isopropanol e n-hexano foram as que apresentaram maior variação.

Os resultados do teor de óleo e das duas caracterizações do óleo demonstraram que tanto o isopropanol como o etanol podem ser utilizados para a extração do óleo de café verde com o auxílio banho ultrassônico.

6 TRABALHOS FUTUROS

Futuros trabalhos para análise da cera extraída pelo etanol pode ter uma importância no estudo do uso deste solvente, visto que considerando esta cera em conjunto com o óleo, o uso deste solvente apresentou um maior teor do extrato puro.

Análises de como a mudança de solvente pode mudar os parâmetros como índice de acidez, índice de peróxidos e atividade antioxidante e determinação da influência do solvente na concentração de compostos como polifenóis, tocoferóis e fitoesteróis também devem ser realizadas para uma melhor análise do uso do etanol e do isopropanol como alternativa ao n-hexano na extração do óleo de café verde.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M.; KOC, A. B. Oil removal from waste coffee grounds using two-phase solvent extraction enhanced with ultrasonication. **Renewable Energy**, v. 50, p. 965- 970, 2013.
- ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; DUARTE, S. M. S.; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arábica* L.). **Ciência e agrotecnologia**, vol. 34, n. 2, 2010, p.414- 420.
- AHSHAWAT, M. S.; SARAF, S.; SARAF, S. Preparation and characterization of herbal creams for improvement of skin viscoelastic properties. **International Journal of Cosmetic Science**, vol 30. 2008, p.183-193.
- ALVES, G. E.; BORÉM, F.M.; ISQUIERDO, E. P.; SIQUEIRA, V. C.; CIRILLO, M. A.; PINTO, A. C. F. Physiological and sensorial quality of Arabica coffee subjected to different temperatures and drying airflows. **Acta Sci., Agron.**, Maringá, v. 39, n. 2, p. 225-233, 2017
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.
- BARRERA VÁZQUEZ M.F.; COMINI, L.R.; MARTINI, R.E.; NÚÑEZ MONTOYA, S.C.; BOTTINI, S.; CABRERA, J.L. Comparisons between conventional, ultrasound- assisted and microwave-assisted methods for extraction of anthraquinones from *Heterophyllaea pustulata* Hook f. (Rubiaceae). **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol 22, 2, 2014, p.478-484.
- BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.
- BATISTA, G. L. A. S; SOUZA, E. S.; ALMEIDA, M. M.; ALBURQUERQUER, C.J.; ARAUJO, M. B. V.; ARAÚJO, H. W. **Extração do óleo da borra do café: alternativa para redução dos impactos ambientais**. 2016. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Fortaleza/CE.
- BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 190–197, jun. 2016.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos**. 2ª Ed. rev. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003.
- CHEN, Q., DONG, W., WEI, C., HU, R., & LONG, Y. Combining integrated ultrasonic-microwave technique with ethanol to maximise extraction of green coffee oil from Arabica coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 151, p. 112405, set. 2020.

DAGOSTIN, J.; CARPINE, D.; RAMOS, L.; MAFRA, M.; CORAZZA, M. Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema pseudobinário contendo óleo de soja+(etanol+ água) frente a diversas temperaturas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 15053–15059, 2015.

DONG, W.; CHEN, Q.; WEI, C.; HU, R.; LONG, Y.; ZONG, Y.; CHU, Z. Comparison of the effect of extraction methods on the quality of green coffee oil from Arabica coffee beans: lipid yield, fatty acid composition, bioactive components, and antioxidant activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 74, p. 105578, 2021.

DORSEY, B. M.; JONES, M. A. Healthy components of coffee processing by-products. In: GALANAKIS, C. M. (Ed.). **Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications**. 1. ed. Cambridge: Academic Press, 2017. p. 27–62

EFTHYMIPOULOS, I., HELLIER, P., LADOMMATOS, N., RUSSO-PROFILI, A., EVELEIGH, A., ALIEV, 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**, 119, 49-56, 2018.

EGGERS, R.; JAEGER, P. Extraction Systems. In: TZIA, C.; LIADALIS, G. (Ed.) **Extraction optimization in food engineering**. CRC Press, 2003. 438p.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by products. **Food Research International**, Kidlington, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2011.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Braz. J. Plant Physiol.**, Londrina, v. 18, n. 1, p. 23-36, 2006

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

FREITAS, S. O.; GARCIA, T. N.; LAGO, R. C. A. Green coffee oil extraction with ethyl alcohol. **LIPIDEX SUDAMERICA**, 2001,

GABRIEL, L.C. **Extração assistida por banho ultrassônico de óleo de café verde (Coffea arabica) utilizando etanol e hexano como solventes e caracterização dos extratos por cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de hidrogênio**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

HAMMOND, E.G., JOHNSON, L.A., SU, C., WANG, T., WHITE, P.J. Soybean Oil. **Bailey's industrial oil and fat products**. Vol 02 (Sixth ed., six volume set). Shahidi, F. (Ed.). John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055p.

INÁCIO, A. G. **Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo de chia microencapsulado**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

JISIEIKE, C. F.; BETIKU, E.. Rubber seed oil extraction: effects of solvent polarity, extraction time and solid-solvent ratio on its yield and quality. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, p. 101522, 2020.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Identification of kahweol fatty acid esters in Arabica coffee by means of LC / MS. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v. 24, p. 843-848, 2001.

LAGO, R. C. A. **Composição de esteróis em óleos de café por cromatografia gasosa de alta resolução**. Industrialização. Disponível em: <http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/spcb_anais/simposio1/Indust35.pdf> Acesso em 20 de novembro de 2019.

LAGO, R. C.A.; FREITAS, S. P.; **Extração dos óleos de café verde e da borra com etanol comercial**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 0103-5231, 2006

LI, Y.; FINE, F.; FABIANO-TIXIER, A.-S.; ABERT-VIAN, M.; CARRE, P.; PAGES, X.; CHEMAT, F. Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 3, p. 242–251, mar. 2014.

LUTZ, I. A. **Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz: métodos físicos e químicos para análises de alimentos**. 4.ed. São Paulo: 2008. v.1.

MARCOLAN, A. L. & ESPINDULA, M. C. (2015). **Café na Amazônia**. Rondônia, Brasil: Embrapa

MARTIN, M. J.; PABLOS, F.; GONZALEZ, A.; VALDENEbro, M. S.; LEON-

CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, 54, 2001, p. 291-297.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource technology**. Vol. 247, p. 1077-1084.

MATOS, Leonardo J.B.L.; COSTA, Enio; LIMA, Larissa P.L; FERNANDES, André N. **Estudo comparativo da extração do óleo da borra de café**. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2010

MENDONÇA, L. M. V. L.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G.; BORÉM, F. M.; MARQUES, E. R. Composição química de grãos crus de cultivares de *Coffea arabica* L. suscetíveis e resistentes à *Hemileia vastatrix* Berg et Br. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 2, p. 413-419, mar./abr., 2007.

MEZZOMO, C.P.L., RIBEIRO, M.T.F. Os novos desafios da cafeicultura: A trajetória do sul de Minas. **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte, V.20, n.199, p 83-93, 1999.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467–469, jul. 1998.

MORGANO; M.A., PAULUCI, L.F., MONTOVANI, D.M.B., MORY, E.E.M. Determinação de minerais em café cru. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, 22: 19-23, 2002.

NAIDU, M. M.; SULOCHANAMMA, G.; SAMPATHU, S. R.; SIRINIVAS, P. Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. **Food Chemistry**, Vol. 107, 2008, p. 377-384.

OLIVEIRA, A. L. de. **Extração supercrítica de óleo aromático de café torrado**. 2001. 405p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.

OLIVEIRA, P. M. A. de. **Óleo de grãos de café verde obtidos por extração supercrítica, extração com fluido pressurizado e comparação de sua composição com o óleo de café extraído pelos pequenos produtores do estado de São Paulo: análise da concentração de compostos bioativos**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, N. A.; CORNELIO-SANTIAGO, H. P.; FUKUMASU, H.; OLIVEIRA, A. L. Green coffee extracts rich in diterpenes and process optimization of pressurized liquid extraction using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**. Vol 224, 2018. p.-148-155.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; PAULIS, T.; MARTIN, P. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**. Vol. 106, 2008, p. 459-467.

PICÓ, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 84-99, 2013.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catalise básica**. 2007.80 p. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP.

PINGRET, D.; FABIANO-TIXIER, A.S.; Le BOURVELLEC, C.; RENARD, C.M.; CHEMAT, F. Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. **J. Food Eng.** 2012, 111, p. 73–81.

RABA, D. N., POIANA, M.A., BOROZAN, A. B., STEF, M., RADU, F., POPA, M. V. Investigation on crude and high-temperature heated coffee oil by atr-ftir spectroscopy along with antioxidant and antimicrobial properties. **PLOS ONE**, PloS One, 10, e0138080.

ROSTAGNO, M.A., PRADO, J.M. (EDS.), **Natural product extraction: principles and applications**, The Royal Society of Chemistry, UK, 2013, p. 89– 112

RIBEIRO, L G. Extração **Assistida por micro-ondas de óleo essencial de folhas de eucalipto (eucalyptus urophylla x globulus)**. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2018.

RINCON, M. A. D. **Fracionamento do óleo de café verde por destilação molecular**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 2011.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. Tese (Livre-Docência) - Universidade de São Paulo, 2011.

RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Extraction processes assisted by ultrasound. **Ultrasound: Advances for Food Processing and Preservation**, p. 351-368, 2017

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v.43, n.3, p.886-892, 2010

RUTKOWSKA, M.; NAMIEŚNIK, J.; KONIECZKA, P. Chapter 10 - Ultrasound-Assisted Extraction. Pena-Pereira, F.; Tobiszewski, M. **The application of green solvents in separation processes**, Elsevier, p. 301-324, 2017.

SANTOS, D. M. **Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial**, 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, 2010.

SANTOS, K. A. **Estudo dos processos de extração do óleo de candeia (Eremanthus erythropappus) com fluidos pressurizados e solvente assistido por ultrassom**. 2018. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição do hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética da extração e índices de qualidade**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, 2012.

SILVA, L. S.; SOUZA, M. C. C.; KITZBERGER, C. S. G.; SCHULZ, M. B. S.; Caracterização do óleo de café com diferentes teores de diterpenos. **Anais do IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. IX Simpósio de Pesquisa dos

Cafésdo Brasil, Curitiba, Brasil, 2015.

SILVA, J. B. P. da, MALVESTITI, I., HALLWASS, F., RAMOS, M. N., LEITE, L. F., & BARREIRO, E. J. Principal component analysis for verifying ¹H NMR spectral assignments: the case of 3-aryl (1, 2, 4)-oxadiazol-5-carbohydrazide benzylidenes. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 492-496, 2005.

SILVA, D. S.; SANTOS, C. S.; PANDO, L. A.; GOMES, M. S. R.; NOVAES, C. G.; SANTOS, W. N. L. BEZERRA, M. A. Doehlert design in the optimization of ultrasound assisted dissolution of fish fillet samples with tetramethyl ammonium hydroxide for metals determination using FAAS. **Food Chemistry**, v.273, p.71-76, 2018

SILVA, D. C. C. **Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo utilizando extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica**. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

SMITH, A. Effects of caffeine on human behavior. **Food and Chemical Toxicology**, Nova Iorque, v. 40, n. 9, p. 1243-1255, 2002.

SOARES, B.; GAMA, N.; FREIRE, C. S. R.; BARROS-TIMMONS, A. B., BRANDÃO, I.; SILVA, R.; NETO, C. P.; FERREIRA, A. Spent coffee grounds as a renewable source for copolyols production. **Journal of chemical technology and biotechnology**, vol. 20, 8, 2014.

SORIA, A. C.; VILLAMIEL, M. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, p. 323-331, 2010.

SOUZA, A. L. S.; MIRANDA, Julia Stockl; DE SOUSA, Rita de Cássia Superbi. Caracterização físico-química da amêndoa e do óleo de baru submetido à extração sólido-líquido com solventes alternativos. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 11, p. 26548-26556, 2019.

SOUZA, P. T., SILVA, W. L. G., MEIRELLES, A. J. A., & TUBINO, M. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography. **Fuel**, v. 289, p. 119943, abr. 2021.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER I Lipids: coffee recent developments, **Blackwell Science**, 2001, p.33–49.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**. Vol 18, 1, 2006, p. 201-216.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 12, p. 1427-1438, 2012.

Tolkien, J. R. R. **O Senhor dos Anéis: A Sociedade do Anel**. 3. ed. São Paulo: Martins Fontes, 2000.

TSUKUI, A.; OIGMAN, S.S.; REZENDE, C.M.; **Óleos de grãos de café cru: diterpenos cafestol e caveol**. Revista Virtual de Química, ISSN 1984-6835, 6 (1), 16-33, 2014.

TUNTIWIWATTANAPUN, N.; TONGCUMPOU, C.; WIESENBORN, D. Optimization of alcoholic soybean oil extraction as a step towards developing in-situ transesterification for fatty acid isopropyl esters. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 189–196, dez. 2016.

TURATTI, J.M. **Extração e Caracterização de Óleo de Café**. 2º Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2001.

VEGRO, C. L. R. PLANEJAMENTO Comercial por meio da contração de hedge: o caso do café no Brasil. **Anais do X Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. X Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 8 a 11 de outubro, Vitória, Brasil, 2019.

VIDAL, H. **Composição lipídica e a qualidade do café (*coffea arabica* L.) durante armazenamento** 147 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

WAGEMAKER, T. A. L. **Variabilidade do teor de óleo, de seu fator de proteção solar e de outros componentes da fração lipídica do gênero *Coffea* visando usos alternativos aos grãos**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Agronômico, Campinas, 2009.

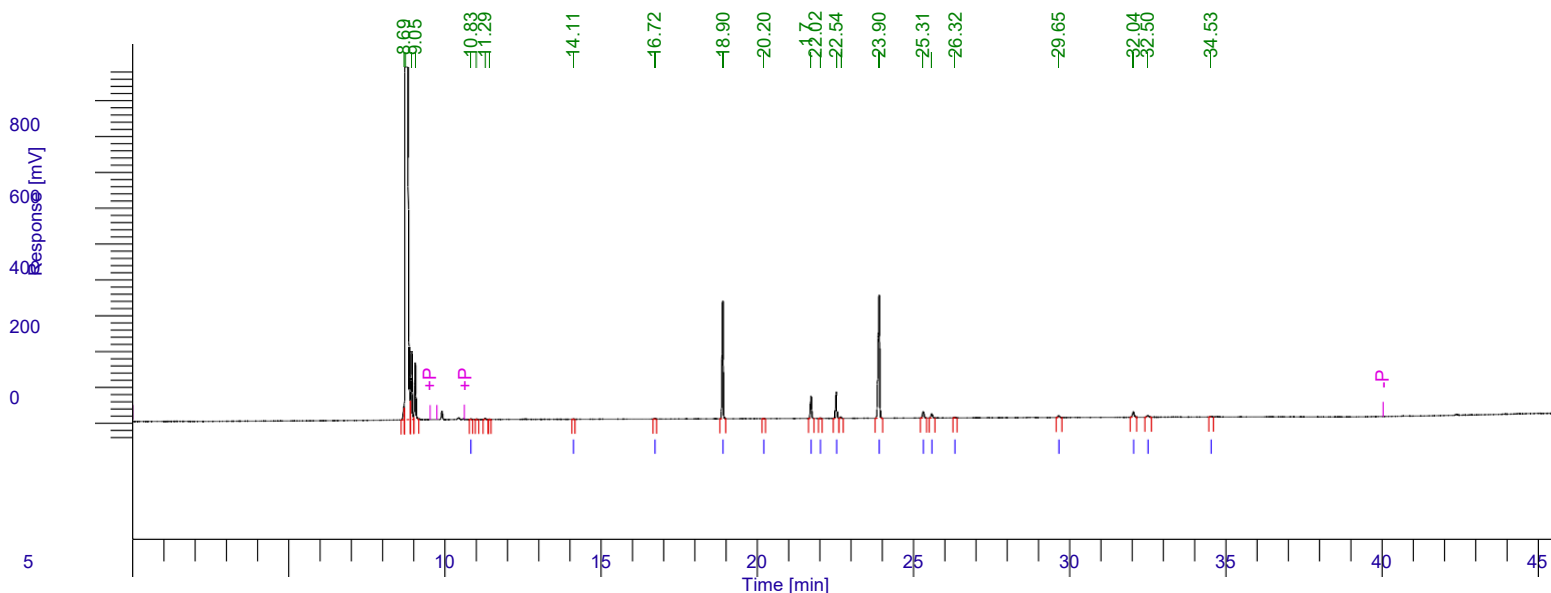
WU, W., MASSART, D. L., & de JONG, S. **The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: Theory and algorithms**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, 36, 165

APÊNDICE A - Cromatogramas

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A1_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/2
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 2

Date : 4/2/2012 4:08:52 AM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 5:09:19 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la1_1_b_02_04_2012.rst Sequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 5 | C6 | 10.832 | 3305.98 | 1376.35 | 0.13 |
| 9 | C11 | 14.110 | 1429.43 | 554.74 | 0.06 |
| 10 | C14 | 16.722 | 3425.49 | 1564.10 | 0.13 |
| 11 | C16 | 18.898 | 821061.95 | 328507.46 | 31.72 |
| 12 | C17 | 20.205 | 2272.18 | 889.98 | 0.09 |
| 13 | C18 | 21.721 | 175766.07 | 63342.47 | 6.79 |
| 14 | C18:1N9T | 22.022 | 1706.35 | 605.30 | 0.07 |
| 15 | C18:1N9C | 22.536 | 225763.88 | 74814.00 | 8.72 |
| 17 | C18:2N6C | 23.901 | 1150367.38 | 343805.32 | 44.45 |
| 18 | C20 | 25.314 | 58174.68 | 17883.46 | 2.25 |
| 19 | C18:3N3 | 25.587 | 38552.52 | 11669.00 | 1.49 |
| 20 | C20:1 | 26.323 | 5993.35 | 1853.06 | 0.23 |

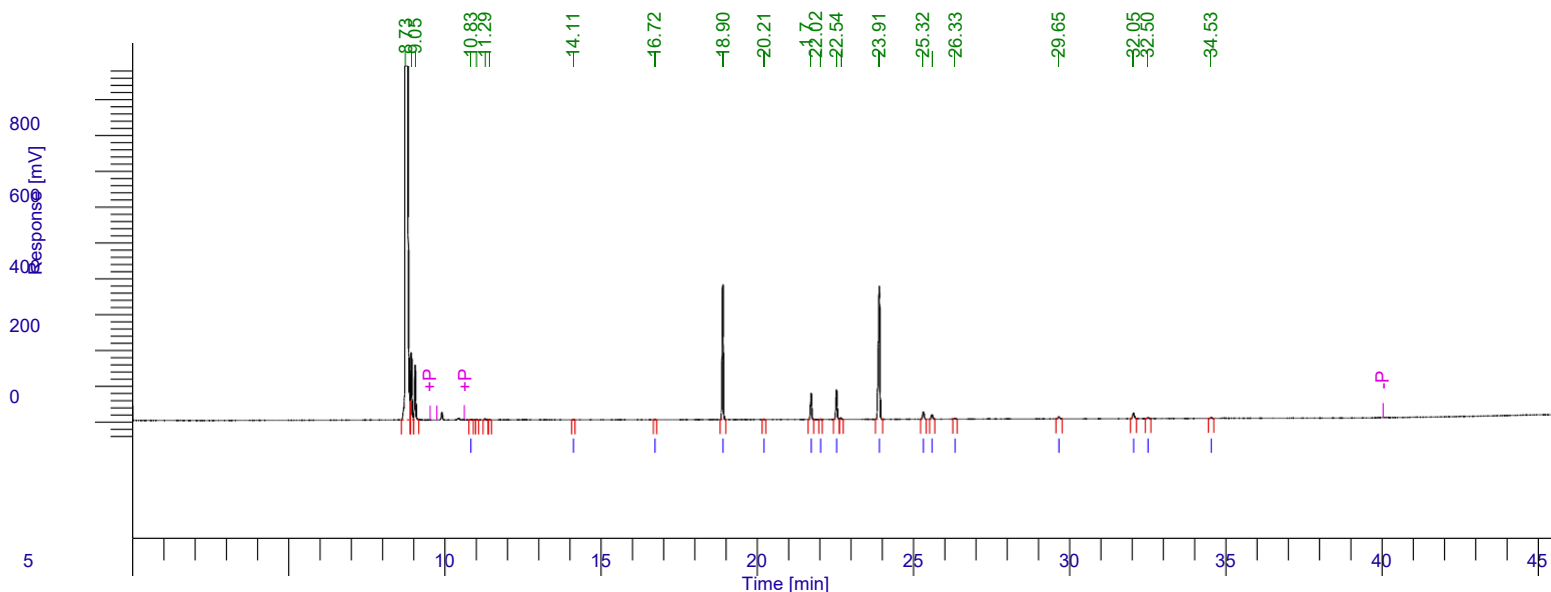
4/2/2012 4:08:52 AM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\al_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C20:4N6 | 29.652 | 18194.21 | 4953.11 | 0.70 |
| 22 | C23 | 32.045 | 58155.64 | 15129.09 | 2.25 |
| 23 | C20:5N3(EPA) | 32.504 | 19151.77 | 4307.93 | 0.74 |
| 24 | C24 | 34.529 | 4741.04 | 1238.18 | 0.18 |
| | | | 2588061.93 | 872493.58 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A1_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/3
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 3

Date : 4/2/2012 4:09:17 AM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 5:58:43 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A1_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 4 | C6 | 10.832 | 3608.84 | 1374.37 | 0.12 |
| 8 | C11 | 14.112 | 1328.32 | 515.27 | 0.05 |
| 9 | C14 | 16.722 | 3693.10 | 1747.96 | 0.13 |
| 10 | C16 | 18.901 | 942930.88 | 377775.13 | 32.22 |
| 11 | C17 | 20.210 | 2683.55 | 1071.59 | 0.09 |
| 12 | C18 | 21.725 | 204927.21 | 73201.26 | 7.00 |
| 13 | C18:1N9T | 22.024 | 1483.47 | 520.56 | 0.05 |
| 14 | C18:1N9C | 22.540 | 258500.53 | 84011.02 | 8.83 |
| 16 | C18:2N6C | 23.908 | 1291622.82 | 372330.00 | 44.14 |
| 17 | C20 | 25.318 | 68147.64 | 20978.78 | 2.33 |
| 18 | C18:3N3 | 25.594 | 42607.10 | 12686.51 | 1.46 |
| 19 | C20:1 | 26.329 | 7137.04 | 2112.44 | 0.24 |

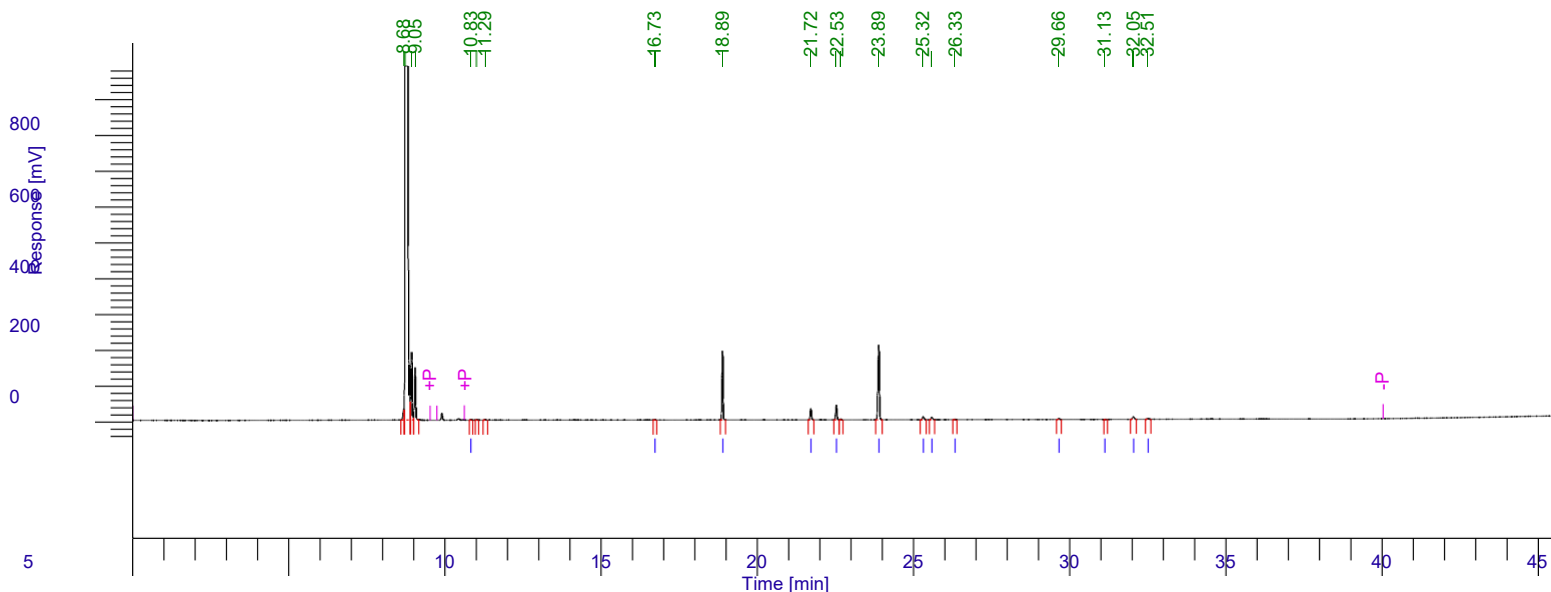
4/2/2012 4:09:17 AM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\al_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 20 | C20:4N6 | 29.654 | 21348.61 | 5673.95 | 0.73 |
| 21 | C23 | 32.048 | 61211.62 | 16204.58 | 2.09 |
| 22 | C20:5N3(EPA) | 32.503 | 9097.43 | 2139.36 | 0.31 |
| 23 | C24 | 34.531 | 5910.95 | 1485.20 | 0.20 |
| | | | 2926239.09 | 973827.98 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A1_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/4
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 4

Date : 4/2/2012 4:09:41 AM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 6:48:08 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la1_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 5 | C6 | 10.832 | 2902.51 | 1145.23 | 0.20 |
| 8 | C14 | 16.725 | 2075.92 | 947.56 | 0.14 |
| 9 | C16 | 18.892 | 464072.00 | 193017.57 | 32.03 |
| 10 | C18 | 21.716 | 90085.67 | 32464.11 | 6.22 |
| 11 | C18:1N9C | 22.533 | 124584.53 | 42066.26 | 8.60 |
| 13 | C18:2N6C | 23.892 | 666983.93 | 209230.93 | 46.03 |
| 14 | C20 | 25.316 | 27590.17 | 8509.03 | 1.90 |
| 15 | C18:3N3 | 25.591 | 23176.92 | 7021.53 | 1.60 |
| 16 | C20:1 | 26.329 | 2965.24 | 907.87 | 0.20 |

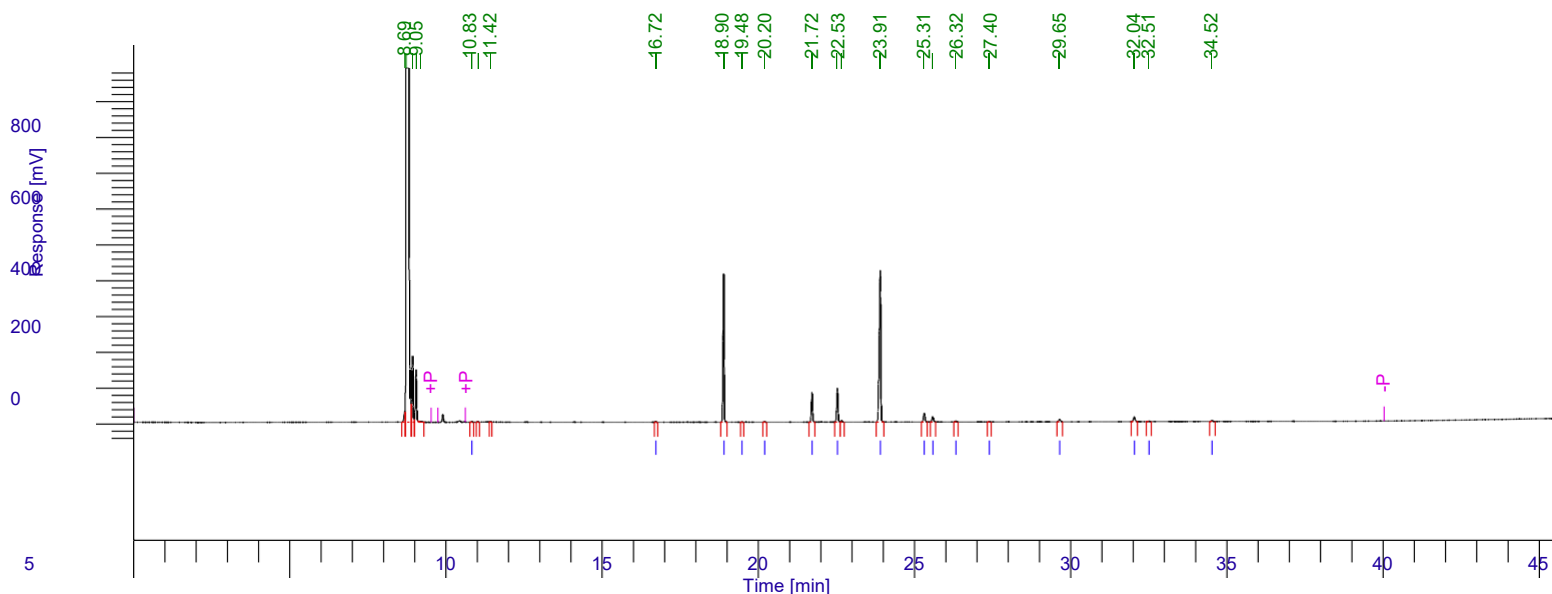
4/2/2012 4:09:41 AM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\al_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 17 | C20:4N6 | 29.656 | 7903.81 | 2186.13 | 0.55 |
| 18 | C22:1 | 31.125 | 3918.98 | 838.03 | 0.27 |
| 19 | C23 | 32.046 | 26957.61 | 7004.67 | 1.86 |
| 20 | C20:5N3(EPA) | 32.514 | 5866.62 | 1323.20 | 0.40 |
| | | | 1449083.91 | 506662.13 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A2_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/5
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 5

Date : 4/2/2012 11:27:22 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 7:37:32 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la2_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C6 | 10.828 | 3201.88 | 1303.40 | 0.10 |
| 9 | C14 | 16.718 | 4074.02 | 1900.11 | 0.12 |
| 10 | C16 | 18.897 | 1054620.11 | 414562.45 | 32.08 |
| 11 | C16:1 | 19.476 | 1142.61 | 540.51 | 0.03 |
| 12 | C17 | 20.204 | 2996.34 | 1123.02 | 0.09 |
| 13 | C18 | 21.721 | 232769.94 | 83950.98 | 7.08 |
| 14 | C18:1N9C | 22.535 | 291711.55 | 95456.65 | 8.87 |
| 16 | C18:2N6C | 23.907 | 1471649.02 | 424033.09 | 44.77 |
| 17 | C20 | 25.313 | 80253.78 | 24508.96 | 2.44 |
| 18 | C18:3N3 | 25.588 | 49717.01 | 15006.24 | 1.51 |
| 19 | C20:1 | 26.324 | 8319.27 | 2563.50 | 0.25 |
| 20 | C21 | 27.396 | 1985.47 | 598.69 | 0.06 |

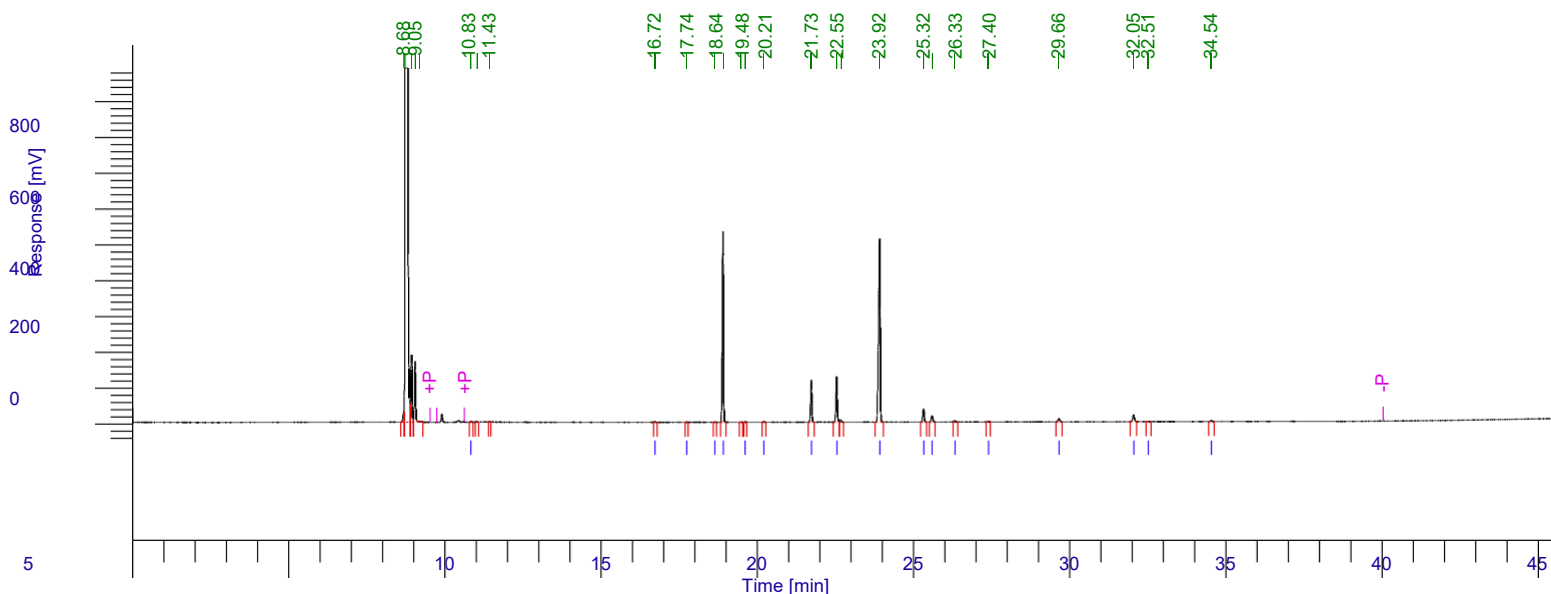
4/2/2012 11:27:22 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\2_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C20:4N6 | 29.649 | 24255.30 | 6677.33 | 0.74 |
| 22 | C23 | 32.044 | 49367.05 | 13167.04 | 1.50 |
| 23 | C20:5N3(EPA) | 32.507 | 3839.83 | 916.55 | 0.12 |
| 24 | C24 | 34.524 | 7322.91 | 1879.69 | 0.22 |
| | | | 3287226.08 | 1088188.21 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A2_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/6
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 6

Date : 4/2/2012 11:27:58 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 8:26:55 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la2_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C6 | 10.830 | 3532.91 | 1397.52 | 0.08 |
| 9 | C14 | 16.724 | 4805.33 | 2197.12 | 0.11 |
| 10 | C15 | 17.738 | 1361.62 | 610.79 | 0.03 |
| 11 | C15:1 | 18.640 | 1421.72 | 541.16 | 0.03 |
| 12 | C16 | 18.908 | 1390207.85 | 533206.38 | 32.18 |
| 14 | C16:1 | 19.607 | 1249.53 | 535.06 | 0.03 |
| 15 | C17 | 20.208 | 4126.06 | 1583.29 | 0.10 |
| 16 | C18 | 21.732 | 336118.97 | 118317.68 | 7.78 |
| 17 | C18:1N9C | 22.546 | 395040.21 | 127279.12 | 9.14 |
| 19 | C18:2N6C | 23.921 | 1862194.01 | 512678.42 | 43.10 |
| 20 | C20 | 25.324 | 120108.21 | 37637.89 | 2.78 |
| 21 | C18:3N3 | 25.596 | 59059.81 | 17799.13 | 1.37 |
| 22 | C20:1 | 26.330 | 12258.79 | 3697.13 | 0.28 |

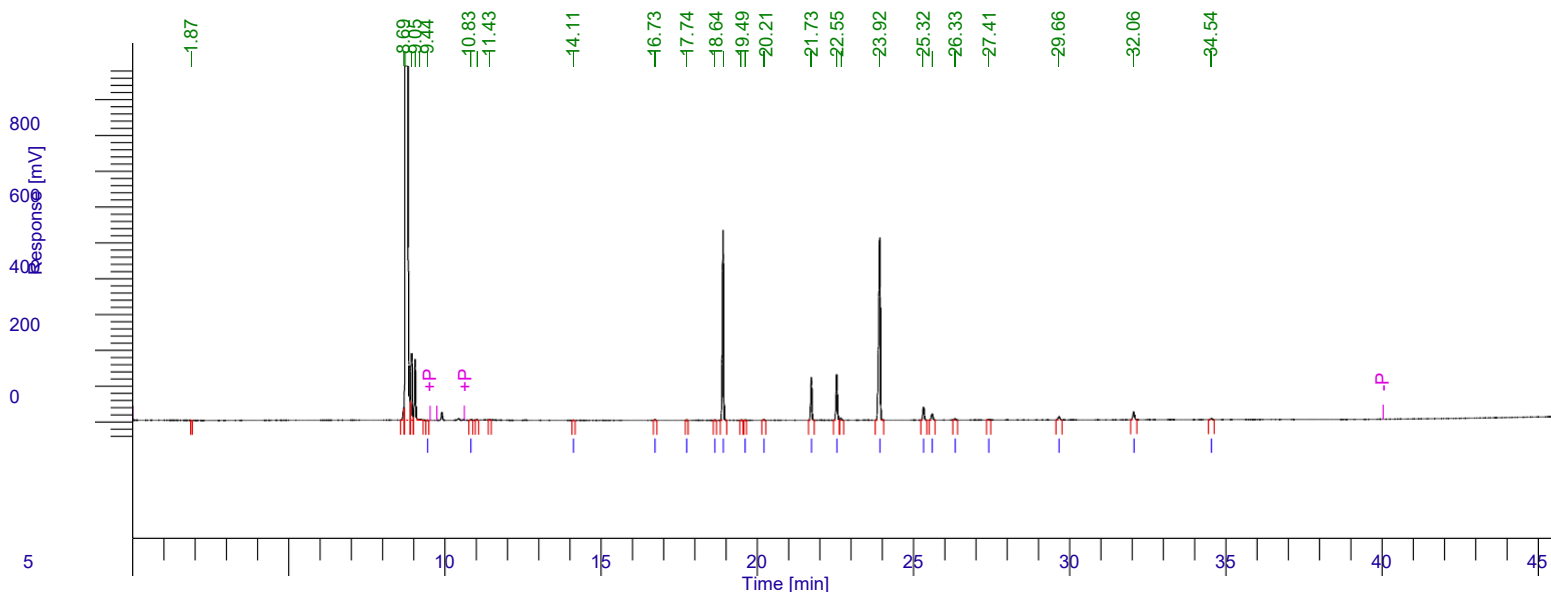
4/2/2012 11:27:58 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\2_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 23 | C21 | 27.404 | 3036.90 | 892.47 | 0.07 |
| 24 | C20:4N6 | 29.659 | 36563.34 | 9944.14 | 0.85 |
| 25 | C23 | 32.052 | 74841.04 | 19671.91 | 1.73 |
| 26 | C20:5N3(EPA) | 32.515 | 3550.63 | 818.99 | 0.08 |
| 27 | C24 | 34.536 | 10866.71 | 2813.94 | 0.25 |
| | | | 4320343.64 | 1391622.14 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A2_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/7
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 7

Date : 4/2/2012 11:28:17 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 9:16:18 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la2_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 7 | C4 | 9.443 | 1023.54 | 472.33 | 0.02 |
| 8 | C6 | 10.832 | 3340.53 | 1369.81 | 0.08 |
| 11 | C11 | 14.112 | 1331.10 | 522.24 | 0.03 |
| 12 | C14 | 16.725 | 4868.16 | 2251.56 | 0.11 |
| 13 | C15 | 17.737 | 1341.42 | 603.23 | 0.03 |
| 14 | C15:1 | 18.641 | 1493.13 | 582.46 | 0.03 |
| 15 | C16 | 18.909 | 1391758.35 | 531550.93 | 32.04 |
| 17 | C16:1 | 19.610 | 1239.44 | 518.31 | 0.03 |
| 18 | C17 | 20.212 | 4180.22 | 1577.63 | 0.10 |
| 19 | C18 | 21.734 | 336560.82 | 120540.85 | 7.75 |
| 20 | C18:1N9C | 22.547 | 395713.09 | 127784.78 | 9.11 |
| 22 | C18:2N6C | 23.924 | 1870862.89 | 510593.25 | 43.07 |
| 23 | C20 | 25.324 | 121845.59 | 37976.91 | 2.81 |

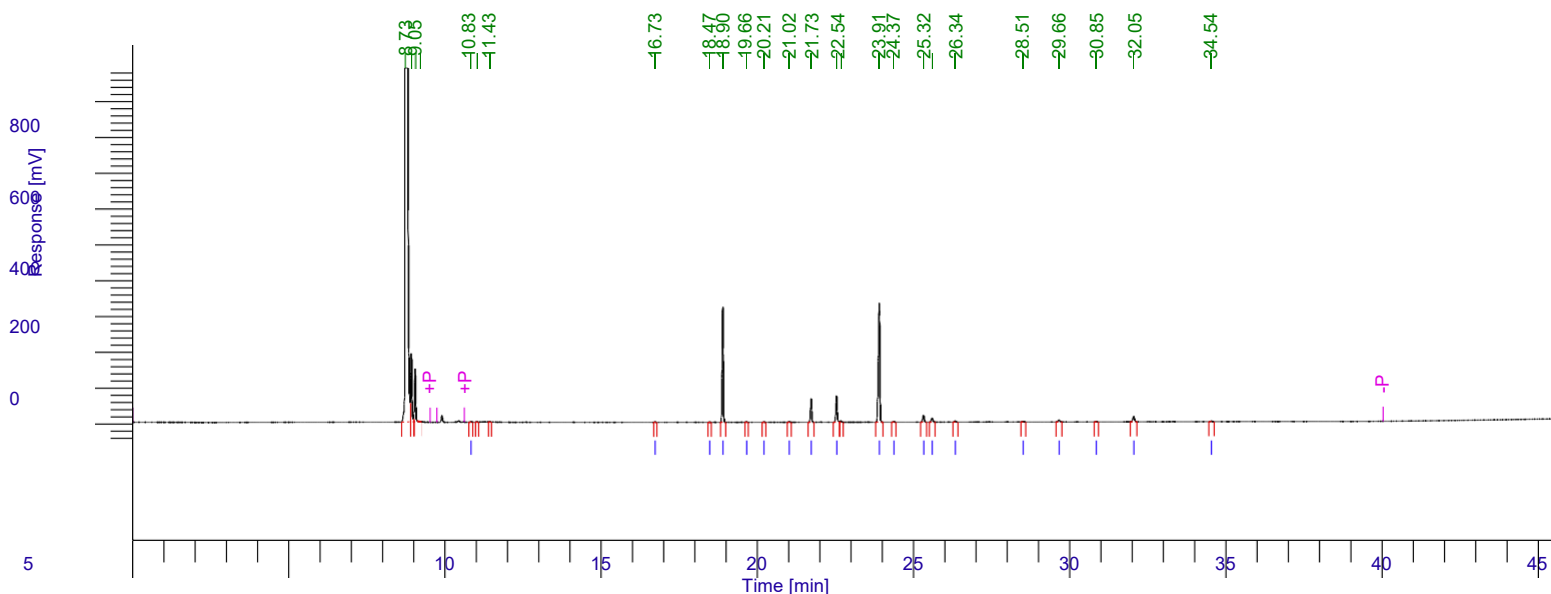
4/2/2012 11:28:17 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\2_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 24 | C18:3N3 | 25.597 | 60086.32 | 17757.83 | 1.38 |
| 25 | C20:1 | 26.332 | 12371.96 | 3736.38 | 0.28 |
| 26 | C21 | 27.406 | 3155.31 | 928.59 | 0.07 |
| 27 | C20:4N6 | 29.660 | 37260.78 | 10048.38 | 0.86 |
| 28 | C23 | 32.056 | 83966.39 | 22535.42 | 1.93 |
| 29 | C24 | 34.537 | 11252.35 | 2763.61 | 0.26 |
| | | | 4343651.40 | 1394114.51 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A3_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/8
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 8

Date : 4/2/2012 11:28:35 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 10:05:41 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A3_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 5 | C6 | 10.834 | 2943.71 | 1202.62 | 0.12 |
| 8 | C14 | 16.728 | 3066.49 | 1393.22 | 0.12 |
| 9 | C15:1 | 18.473 | 1255.94 | 557.23 | 0.05 |
| 10 | C16 | 18.901 | 805682.66 | 322257.05 | 31.57 |
| 11 | C16:1 | 19.659 | 2314.76 | 951.92 | 0.09 |
| 12 | C17 | 20.214 | 2336.80 | 885.46 | 0.09 |
| 13 | C17:1 | 21.024 | 3828.28 | 1429.72 | 0.15 |
| 14 | C18 | 21.726 | 183710.96 | 65652.93 | 7.20 |
| 15 | C18:1N9C | 22.541 | 229379.96 | 74539.05 | 8.99 |
| 17 | C18:2N6C | 23.909 | 1111381.02 | 333158.83 | 43.54 |
| 18 | C18:3N6 | 24.370 | 4320.28 | 1420.12 | 0.17 |
| 19 | C20 | 25.325 | 64091.96 | 20057.55 | 2.51 |
| 20 | C18:3N3 | 25.597 | 37002.65 | 11308.60 | 1.45 |

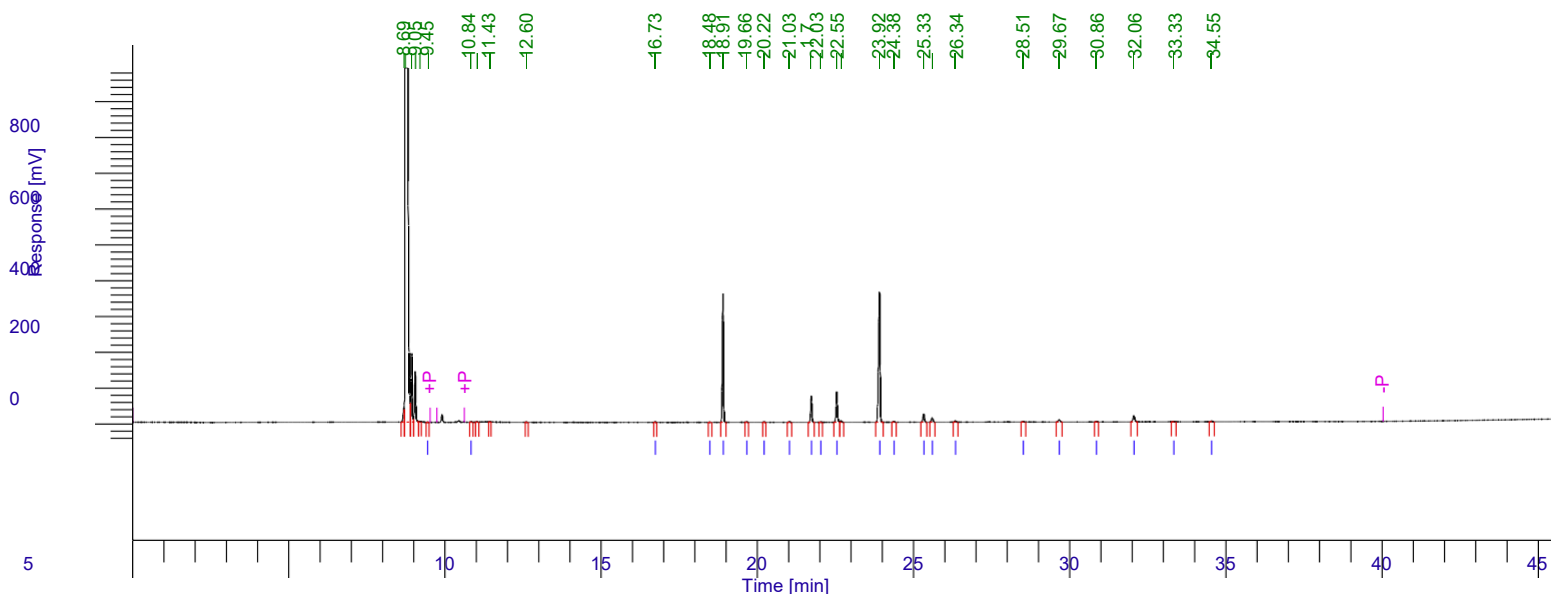
4/2/2012 11:28:35 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\3_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C20:1 | 26.339 | 10589.07 | 3181.17 | 0.41 |
| 22 | C20:2 | 28.512 | 3833.12 | 1043.16 | 0.15 |
| 23 | C20:4N6 | 29.661 | 18872.19 | 5241.29 | 0.74 |
| 24 | C22:1 | 30.852 | 2576.03 | 715.19 | 0.10 |
| 25 | C23 | 32.054 | 59420.90 | 15544.16 | 2.33 |
| 26 | C24 | 34.538 | 5748.49 | 1487.47 | 0.23 |
| | | | 2552355.26 | 862026.74 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A3_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/9
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 9

Date : 4/2/2012 11:28:57 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 10:55:04 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A3_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.445 | 1263.64 | 561.68 | 0.04 |
| 7 | C6 | 10.838 | 3333.22 | 1365.11 | 0.12 |
| 11 | C14 | 16.734 | 3312.46 | 1522.39 | 0.12 |
| 12 | C15:1 | 18.479 | 1460.25 | 640.78 | 0.05 |
| 13 | C16 | 18.908 | 899419.94 | 359845.53 | 31.38 |
| 14 | C16:1 | 19.665 | 2943.04 | 1162.79 | 0.10 |
| 15 | C17 | 20.218 | 2619.86 | 1002.82 | 0.09 |
| 16 | C17:1 | 21.030 | 4571.20 | 1676.50 | 0.16 |
| 17 | C18 | 21.733 | 210529.80 | 74702.54 | 7.35 |
| 18 | C18:1N9T | 22.031 | 1517.50 | 567.34 | 0.05 |
| 19 | C18:1N9C | 22.548 | 258827.28 | 85708.62 | 9.03 |
| 21 | C18:2N6C | 23.916 | 1237933.16 | 364461.59 | 43.19 |
| 22 | C18:3N6 | 24.376 | 5102.09 | 1692.82 | 0.18 |

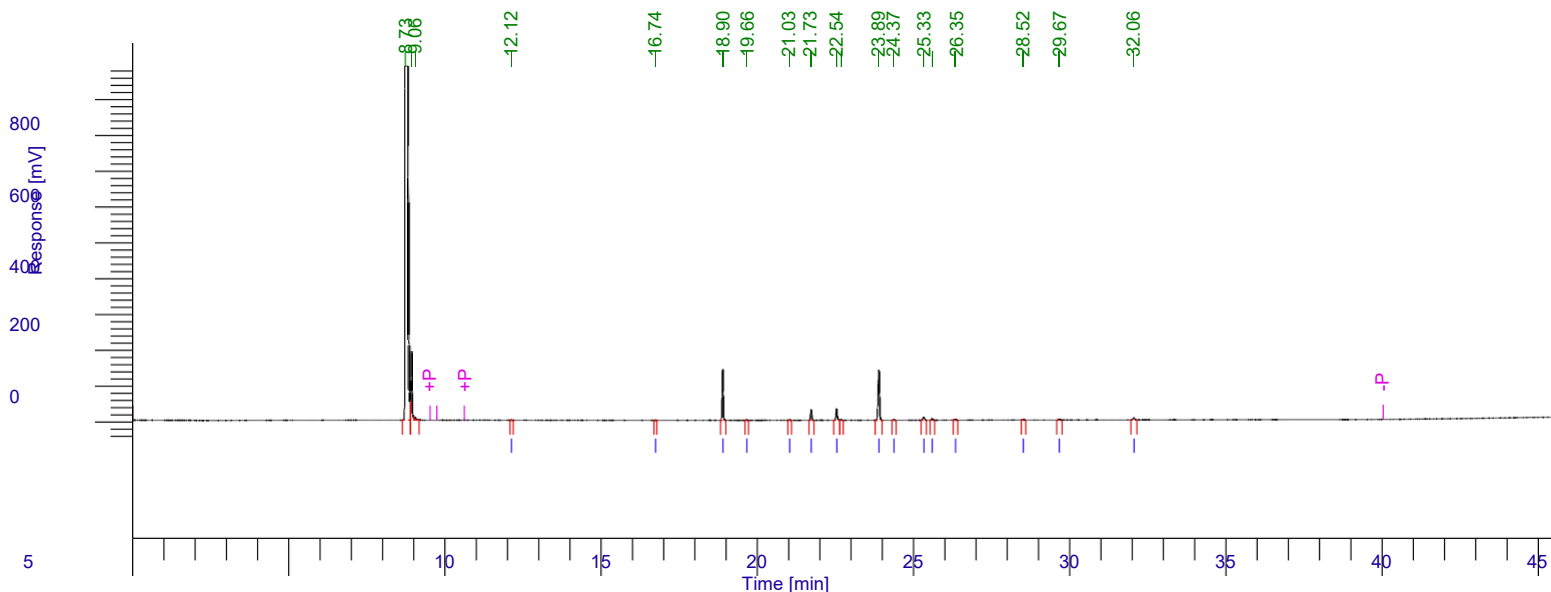
4/2/2012 11:28:57 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\3_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 23 | C20 | 25.330 | 74418.28 | 22949.28 | 2.60 |
| 24 | C18:3N3 | 25.602 | 40785.36 | 12197.99 | 1.42 |
| 25 | C20:1 | 26.344 | 12182.50 | 3624.27 | 0.43 |
| 26 | C20:2 | 28.515 | 4242.86 | 1197.55 | 0.15 |
| 27 | C20:4N6 | 29.667 | 21918.14 | 6088.98 | 0.76 |
| 28 | C22:1 | 30.859 | 2851.65 | 786.72 | 0.10 |
| 29 | C23 | 32.059 | 66938.99 | 17452.52 | 2.34 |
| 30 | C22:2 | 33.331 | 3184.71 | 800.77 | 0.11 |
| 31 | C24 | 34.546 | 6695.00 | 1684.85 | 0.23 |
| | | | 2866050.94 | 961693.44 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A3_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/10
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 10

Date : 4/2/2012 11:29:19 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 11:44:27 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la3_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 4 | C8 | 12.125 | 1392.52 | 517.62 | 0.13 |
| 5 | C14 | 16.737 | 1113.91 | 525.08 | 0.10 |
| 6 | C16 | 18.900 | 342627.07 | 142528.77 | 31.90 |
| 7 | C16:1 | 19.662 | 2234.94 | 856.16 | 0.21 |
| 8 | C17:1 | 21.031 | 3124.49 | 1147.56 | 0.29 |
| 9 | C18 | 21.725 | 83483.04 | 29841.02 | 7.77 |
| 10 | C18:1N9C | 22.541 | 100963.79 | 32855.52 | 9.40 |
| 12 | C18:2N6C | 23.895 | 452138.82 | 141375.88 | 42.10 |
| 13 | C18:3N6 | 24.373 | 3504.43 | 1152.86 | 0.33 |
| 14 | C20 | 25.330 | 28757.71 | 8851.86 | 2.68 |
| 15 | C18:3N3 | 25.601 | 14071.33 | 4316.93 | 1.31 |

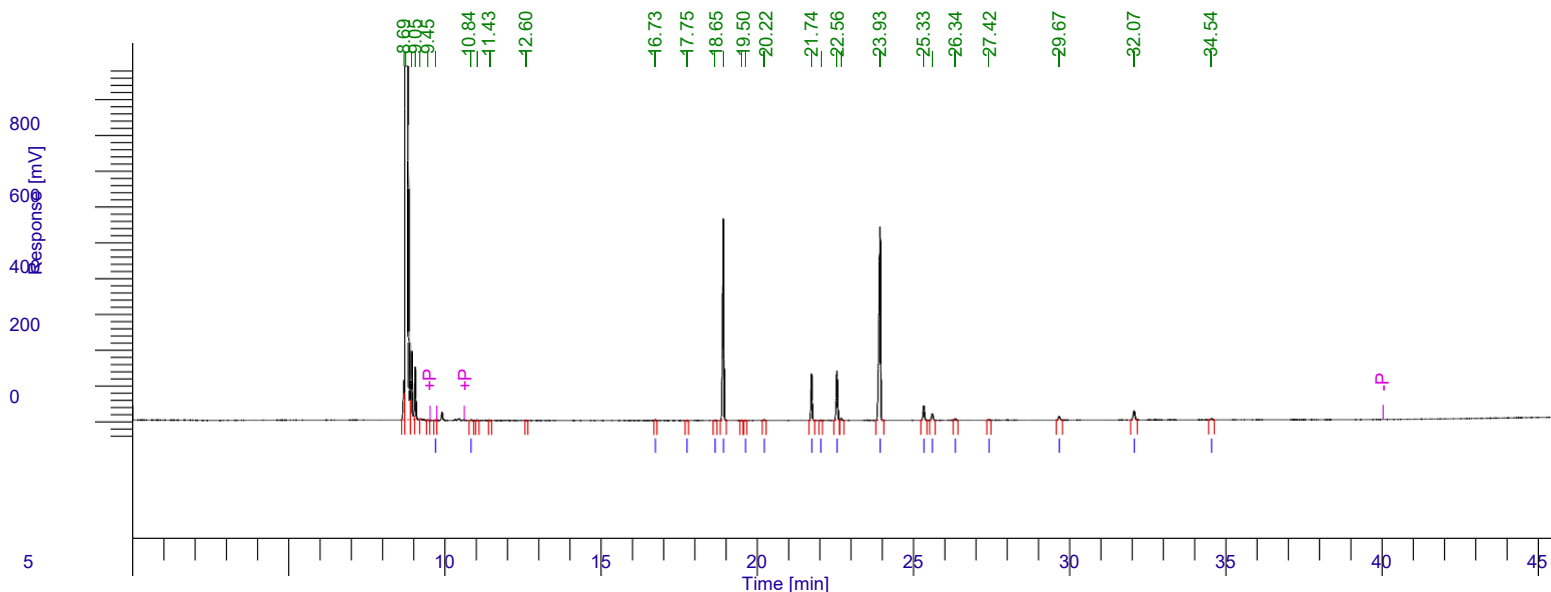
4/2/2012 11:29:19 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\3_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 16 | C20:1 | 26.346 | 6005.57 | 1802.94 | 0.56 |
| 17 | C20:2 | 28.517 | 2956.39 | 815.76 | 0.28 |
| 18 | C20:4N6 | 29.670 | 8204.23 | 2267.66 | 0.76 |
| 19 | C23 | 32.058 | 23463.80 | 6234.49 | 2.18 |
| | | | 1074042.04 | 375090.08 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A4_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/11
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 11

Date : 4/2/2012 11:29:40 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 12:33:51 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A4_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 7 | C4 | 9.692 | 1168.23 | 501.85 | 0.02 |
| 8 | C6 | 10.837 | 4079.90 | 1593.65 | 0.09 |
| 12 | C14 | 16.734 | 4935.81 | 2246.52 | 0.11 |
| 13 | C15 | 17.747 | 1397.25 | 595.69 | 0.03 |
| 14 | C15:1 | 18.648 | 1818.83 | 694.32 | 0.04 |
| 15 | C16 | 18.917 | 1503851.80 | 564076.55 | 32.12 |
| 17 | C16:1 | 19.620 | 1434.09 | 575.54 | 0.03 |
| 18 | C17 | 20.221 | 4518.94 | 1718.04 | 0.10 |
| 19 | C18 | 21.743 | 370573.40 | 131402.06 | 7.91 |
| 20 | C18:1N9T | 22.029 | 1669.39 | 573.74 | 0.04 |
| 21 | C18:1N9C | 22.556 | 429141.05 | 139140.22 | 9.16 |
| 23 | C18:2N6C | 23.933 | 1994200.00 | 541302.01 | 42.59 |
| 24 | C20 | 25.334 | 132893.43 | 40631.19 | 2.84 |

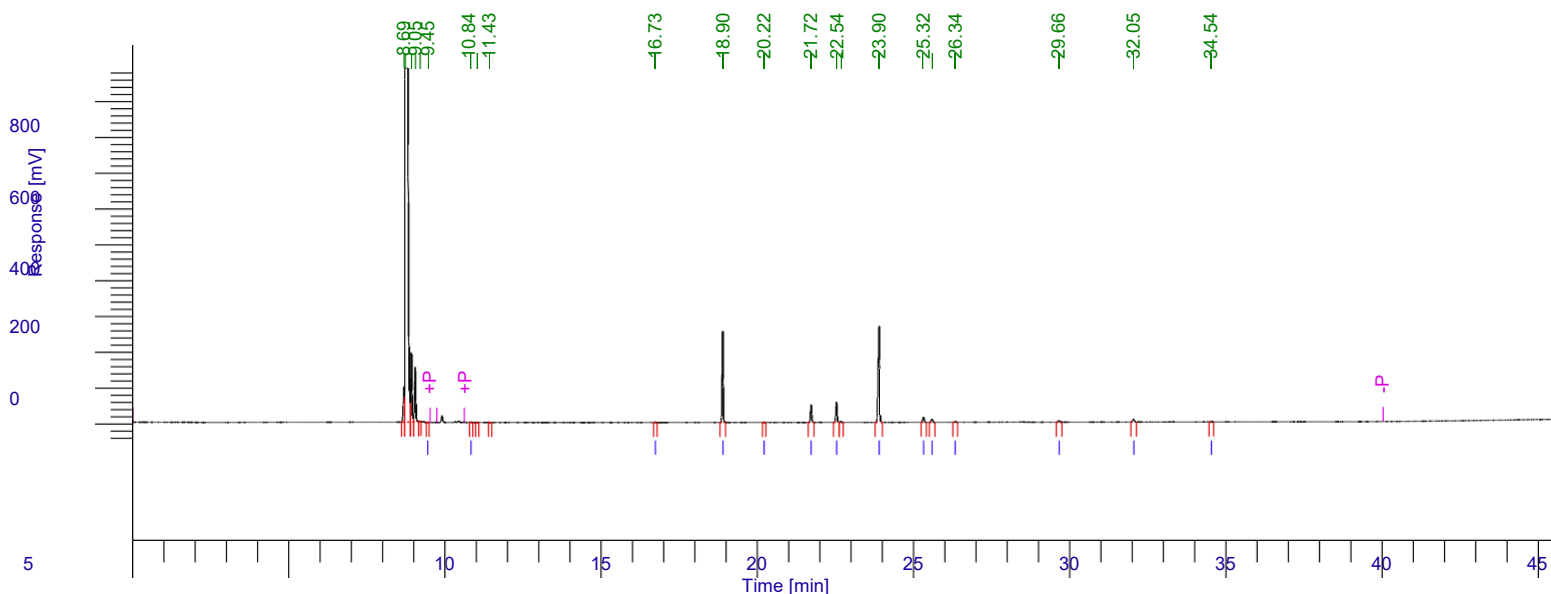
4/2/2012 11:29:40 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\4_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 25 | C18:3N3 | 25.604 | 61824.45 | 18512.93 | 1.32 |
| 26 | C20:1 | 26.342 | 13323.93 | 4050.46 | 0.28 |
| 27 | C21 | 27.415 | 3400.50 | 1010.57 | 0.07 |
| 28 | C20:4N6 | 29.668 | 39300.13 | 10745.94 | 0.84 |
| 29 | C23 | 32.068 | 101371.83 | 26391.53 | 2.16 |
| 30 | C24 | 34.544 | 11539.14 | 2973.00 | 0.25 |
| | | | 4682442.09 | 1488735.83 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A4_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/12
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 12

Date : 4/2/2012 11:30:00 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 1:23:13 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la4_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.448 | 1512.93 | 675.07 | 0.08 |
| 7 | C6 | 10.836 | 3057.97 | 1241.80 | 0.16 |
| 10 | C14 | 16.733 | 2522.14 | 1139.55 | 0.13 |
| 11 | C16 | 18.898 | 621578.47 | 254713.64 | 32.01 |
| 12 | C17 | 20.215 | 1801.96 | 689.12 | 0.09 |
| 13 | C18 | 21.723 | 139610.97 | 49559.46 | 7.19 |
| 14 | C18:1N9C | 22.537 | 172523.54 | 57699.06 | 8.88 |
| 16 | C18:2N6C | 23.900 | 867149.79 | 268435.47 | 44.65 |
| 17 | C20 | 25.323 | 48350.74 | 14803.96 | 2.49 |
| 18 | C18:3N3 | 25.594 | 29310.61 | 8859.55 | 1.51 |

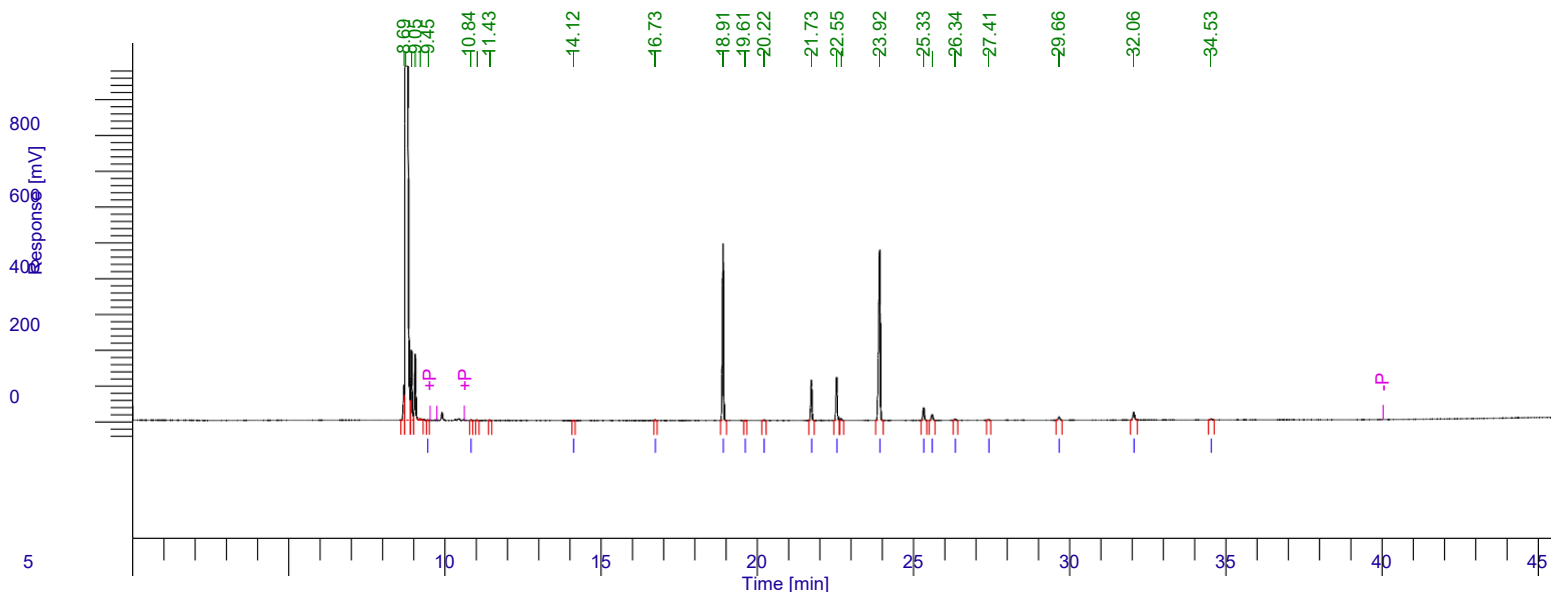
4/2/2012 11:30:00 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\4_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 19 | C20:1 | 26.337 | 4986.24 | 1514.97 | 0.26 |
| 20 | C20:4N6 | 29.662 | 14256.94 | 3930.22 | 0.73 |
| 21 | C23 | 32.050 | 31288.72 | 8388.56 | 1.61 |
| 22 | C24 | 34.538 | 4141.95 | 1068.06 | 0.21 |
| | | | 1942092.98 | 672718.49 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A4_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/13
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 13

Date : 4/2/2012 11:30:18 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 2:12:36 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la4_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.448 | 2500.55 | 1181.31 | 0.06 |
| 7 | C6 | 10.836 | 3567.92 | 1520.81 | 0.09 |
| 10 | C11 | 14.116 | 1568.91 | 606.44 | 0.04 |
| 11 | C14 | 16.732 | 4197.39 | 1952.63 | 0.10 |
| 12 | C16 | 18.910 | 1277129.19 | 494395.41 | 31.93 |
| 13 | C16:1 | 19.615 | 1226.15 | 502.57 | 0.03 |
| 14 | C17 | 20.217 | 4000.59 | 1494.24 | 0.10 |
| 15 | C18 | 21.735 | 319022.53 | 113780.80 | 7.98 |
| 16 | C18:1N9C | 22.548 | 367325.19 | 120477.44 | 9.18 |
| 18 | C18:2N6C | 23.923 | 1708692.06 | 476969.21 | 42.72 |
| 19 | C20 | 25.328 | 115953.83 | 35981.53 | 2.90 |
| 20 | C18:3N3 | 25.598 | 53216.55 | 16217.43 | 1.33 |
| 21 | C20:1 | 26.338 | 11479.40 | 3490.13 | 0.29 |

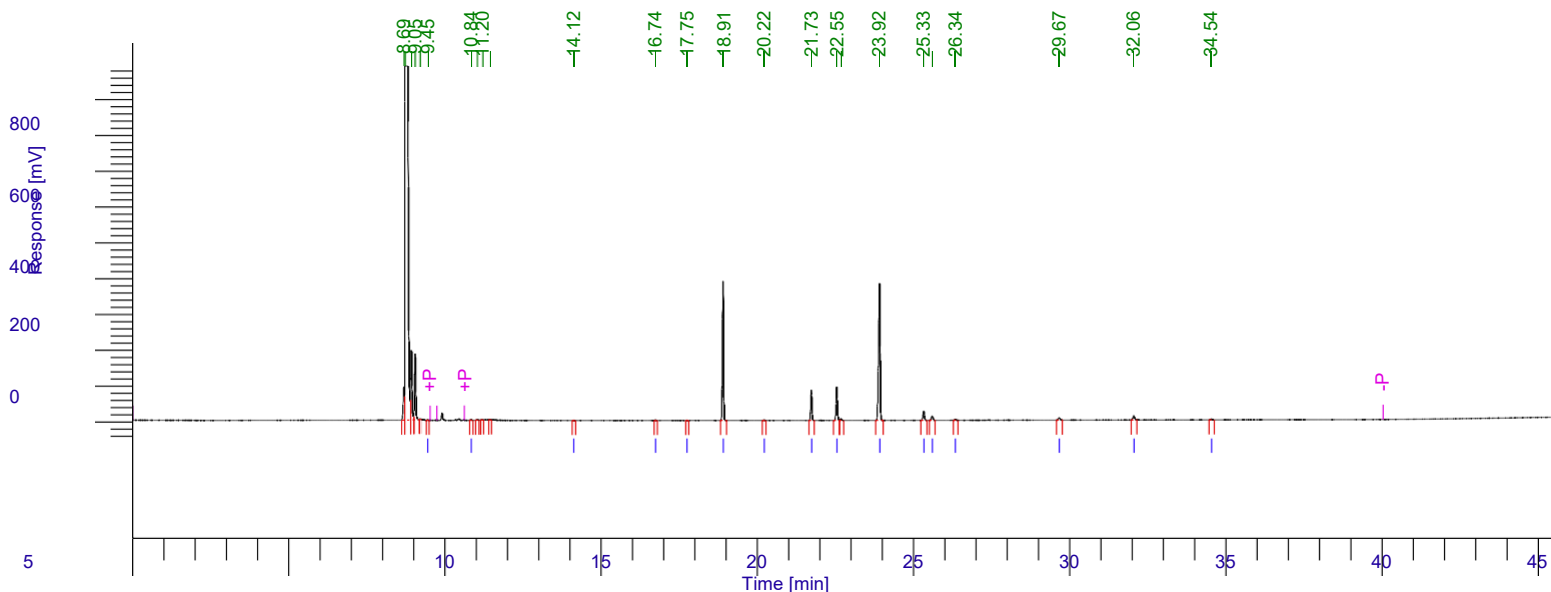
4/2/2012 11:30:18 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\4_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C21 | 27.410 | 2910.44 | 886.38 | 0.07 |
| 23 | C20:4N6 | 29.664 | 34058.20 | 9291.79 | 0.85 |
| 24 | C23 | 32.059 | 82619.14 | 21825.76 | 2.07 |
| 25 | C24 | 34.534 | 10207.67 | 2570.83 | 0.26 |
| | | | 3999675.72 | 1303144.73 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A5_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/14
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 14

Date : 4/2/2012 11:30:39 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 3:01:58 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la5_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.451 | 2356.08 | 1097.26 | 0.08 |
| 7 | C6 | 10.840 | 3418.58 | 1439.45 | 0.11 |
| 11 | C11 | 14.123 | 1269.86 | 490.26 | 0.04 |
| 12 | C14 | 16.739 | 3175.07 | 1449.71 | 0.10 |
| 13 | C15 | 17.749 | 1037.96 | 602.18 | 0.03 |
| 14 | C16 | 18.910 | 974064.53 | 389446.72 | 32.17 |
| 15 | C17 | 20.223 | 2894.93 | 1091.78 | 0.10 |
| 16 | C18 | 21.735 | 237455.96 | 85429.15 | 7.84 |
| 17 | C18:1N9C | 22.548 | 279234.73 | 94052.32 | 9.22 |
| 19 | C18:2N6C | 23.919 | 1316491.49 | 382577.75 | 43.48 |
| 20 | C20 | 25.332 | 82697.27 | 25362.28 | 2.73 |
| 21 | C18:3N3 | 25.603 | 41243.20 | 12370.70 | 1.36 |

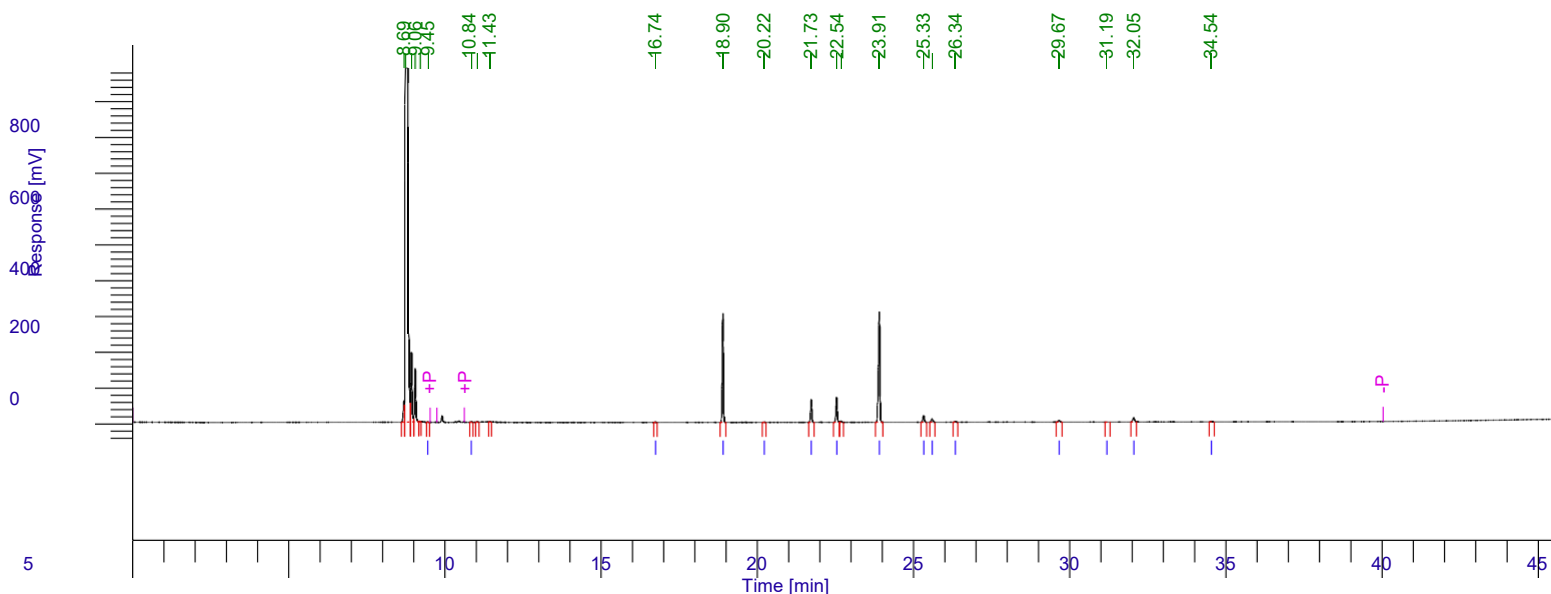
4/2/2012 11:30:39 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\A5_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C20:1 | 26.343 | 8779.27 | 2637.92 | 0.29 |
| 23 | C20:4N6 | 29.668 | 22789.79 | 6158.18 | 0.75 |
| 24 | C23 | 32.058 | 43679.80 | 11840.71 | 1.44 |
| 25 | C24 | 34.543 | 6931.23 | 1773.17 | 0.23 |
| | | | 3027519.77 | 1017819.53 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A5_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/15
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 15

Date : 4/2/2012 11:30:58 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 3:51:21 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la5_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.450 | 1925.94 | 911.78 | 0.08 |
| 7 | C6 | 10.840 | 3023.48 | 1271.54 | 0.13 |
| 10 | C14 | 16.738 | 2577.32 | 1170.41 | 0.11 |
| 11 | C16 | 18.904 | 754681.73 | 304856.54 | 31.99 |
| 12 | C17 | 20.220 | 2297.05 | 840.39 | 0.10 |
| 13 | C18 | 21.729 | 180050.74 | 64100.32 | 7.63 |
| 14 | C18:1N9C | 22.542 | 214854.72 | 70478.25 | 9.11 |
| 16 | C18:2N6C | 23.909 | 1026177.85 | 308867.85 | 43.49 |
| 17 | C20 | 25.328 | 61918.20 | 19305.76 | 2.62 |
| 18 | C18:3N3 | 25.599 | 32358.56 | 9759.63 | 1.37 |
| 19 | C20:1 | 26.339 | 6605.98 | 2008.39 | 0.28 |

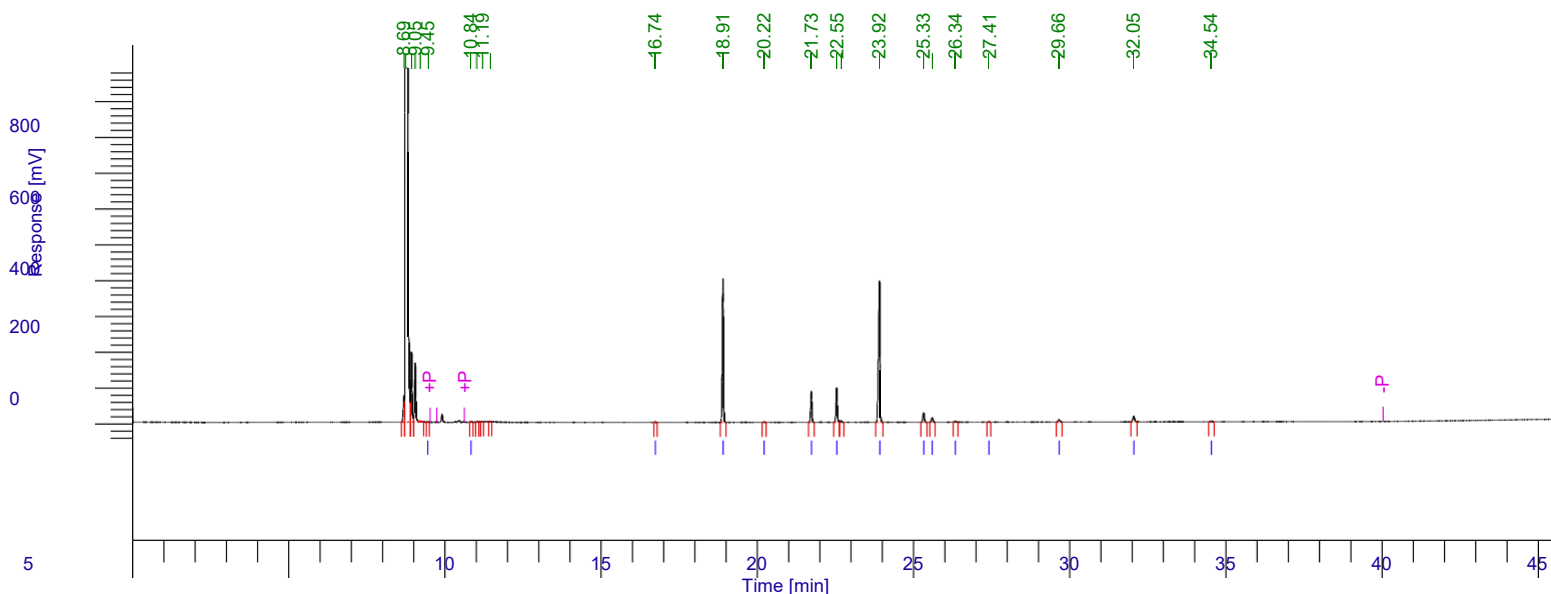
4/2/2012 11:30:58 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\a5_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 20 | C20:4N6 | 29.665 | 16974.91 | 4633.69 | 0.72 |
| 21 | C22:1 | 31.187 | 3159.67 | 455.67 | 0.13 |
| 22 | C23 | 32.054 | 47599.54 | 12561.59 | 2.02 |
| 23 | C24 | 34.540 | 5174.08 | 1335.18 | 0.22 |
| | | | 2359379.78 | 802556.98 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A5_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/16
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 16

Date : 4/2/2012 11:31:23 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 4:40:45 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la5_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.449 | 2554.57 | 1214.51 | 0.08 |
| 7 | C6 | 10.838 | 3769.10 | 1560.08 | 0.12 |
| 11 | C14 | 16.735 | 3461.24 | 1590.87 | 0.11 |
| 12 | C16 | 18.907 | 1016284.78 | 402110.30 | 31.96 |
| 13 | C17 | 20.219 | 3136.72 | 1145.56 | 0.10 |
| 14 | C18 | 21.731 | 244817.08 | 87449.15 | 7.70 |
| 15 | C18:1N9C | 22.545 | 290502.16 | 96253.48 | 9.14 |
| 17 | C18:2N6C | 23.917 | 1380752.91 | 395189.36 | 43.42 |
| 18 | C20 | 25.329 | 86236.54 | 26660.40 | 2.71 |
| 19 | C18:3N3 | 25.600 | 43353.36 | 13056.12 | 1.36 |
| 20 | C20:1 | 26.338 | 9119.05 | 2763.06 | 0.29 |

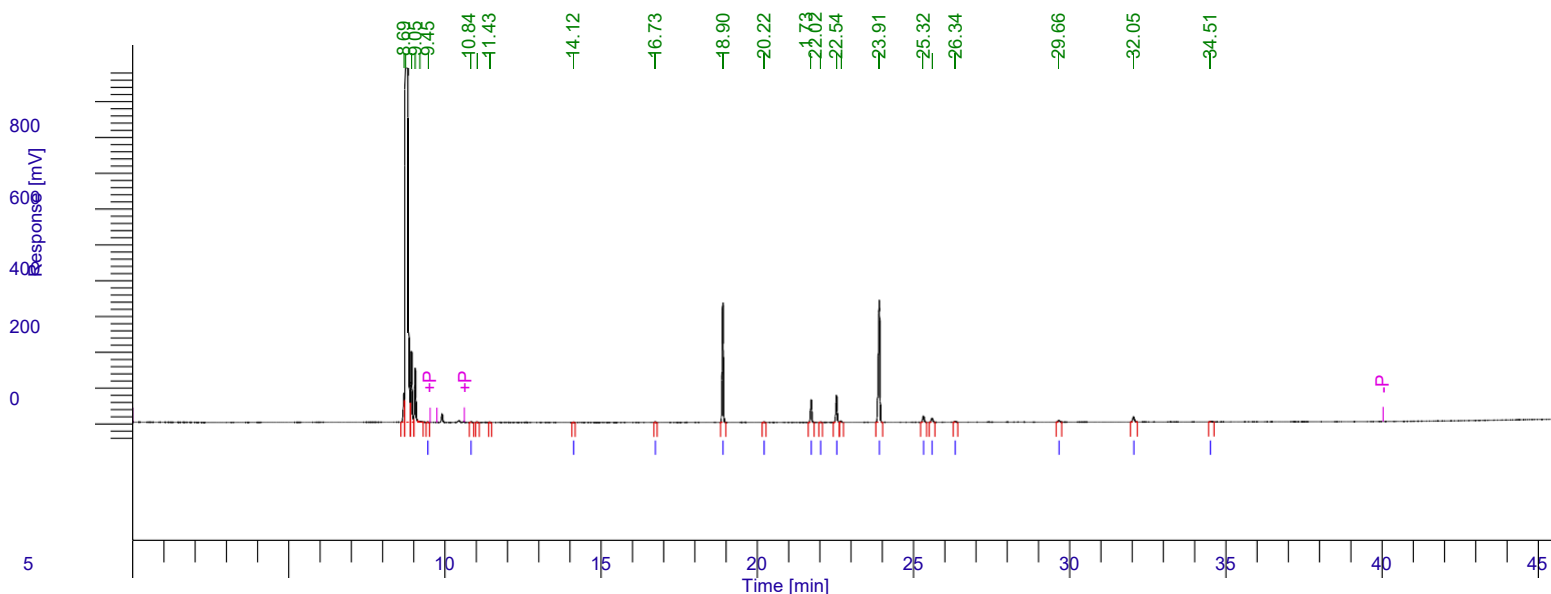
4/2/2012 11:31:23 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\a5_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C21 | 27.414 | 2131.35 | 645.86 | 0.07 |
| 22 | C20:4N6 | 29.662 | 24065.19 | 6555.34 | 0.76 |
| 23 | C23 | 32.054 | 62386.25 | 16632.44 | 1.96 |
| 24 | C24 | 34.535 | 7438.86 | 1879.12 | 0.23 |
| | | | 3180009.14 | 1054705.64 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A6_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/17
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 17

Date : 4/2/2012 11:31:47 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 5:30:08 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la6_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.451 | 1645.13 | 737.77 | 0.06 |
| 7 | C6 | 10.838 | 4402.85 | 1658.17 | 0.17 |
| 10 | C11 | 14.117 | 1424.41 | 556.75 | 0.06 |
| 11 | C14 | 16.735 | 3225.09 | 1492.88 | 0.13 |
| 12 | C16 | 18.902 | 825636.59 | 334992.18 | 32.04 |
| 13 | C17 | 20.218 | 2349.35 | 871.21 | 0.09 |
| 14 | C18 | 21.726 | 176935.05 | 63321.24 | 6.87 |
| 15 | C18:1N9T | 22.024 | 1493.22 | 507.08 | 0.06 |
| 16 | C18:1N9C | 22.540 | 227108.39 | 76969.09 | 8.81 |
| 18 | C18:2N6C | 23.909 | 1148489.29 | 342000.84 | 44.57 |
| 19 | C20 | 25.322 | 58752.38 | 18326.73 | 2.28 |
| 20 | C18:3N3 | 25.595 | 38740.11 | 11609.59 | 1.50 |

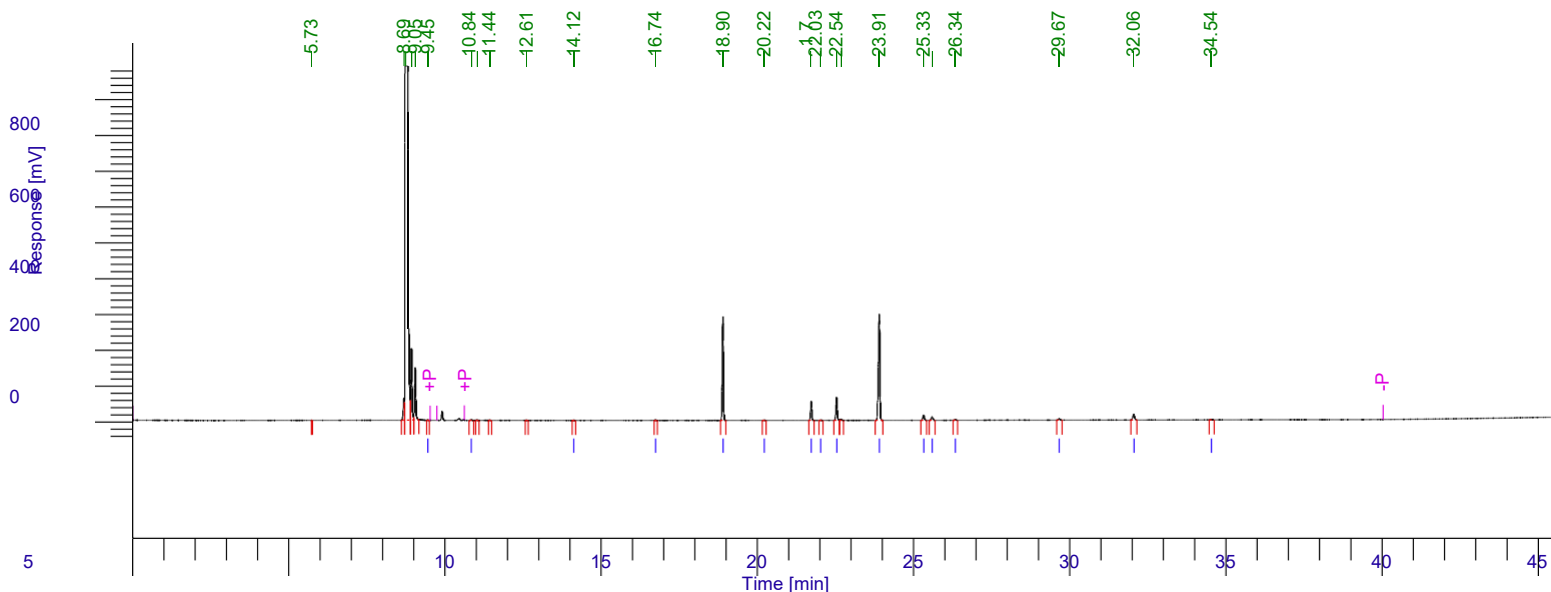
4/2/2012 11:31:47 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A6_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C20:1 | 26.337 | 6237.82 | 1868.72 | 0.24 |
| 22 | C20:4N6 | 29.660 | 17289.84 | 4741.01 | 0.67 |
| 23 | C23 | 32.050 | 57534.62 | 15329.29 | 2.23 |
| 24 | C24 | 34.508 | 5292.16 | 1552.75 | 0.21 |
| | | | 2576556.31 | 876535.29 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A6_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/18
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 18

Date : 4/2/2012 11:32:06 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 6:19:31 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la6_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.451 | 1598.74 | 696.48 | 0.07 |
| 7 | C6 | 10.841 | 4469.42 | 1658.34 | 0.20 |
| 11 | C11 | 14.123 | 1497.99 | 560.60 | 0.07 |
| 12 | C14 | 16.739 | 2828.82 | 1304.19 | 0.13 |
| 13 | C16 | 18.905 | 716144.73 | 290552.84 | 32.02 |
| 14 | C17 | 20.222 | 2061.00 | 772.29 | 0.09 |
| 15 | C18 | 21.729 | 150276.38 | 53609.10 | 6.72 |
| 16 | C18:1N9T | 22.027 | 1751.10 | 559.59 | 0.08 |
| 17 | C18:1N9C | 22.542 | 196664.73 | 65076.47 | 8.79 |
| 19 | C18:2N6C | 23.908 | 991399.04 | 297043.60 | 44.32 |
| 20 | C20 | 25.327 | 48228.87 | 14957.68 | 2.16 |
| 21 | C18:3N3 | 25.599 | 32891.78 | 9905.85 | 1.47 |

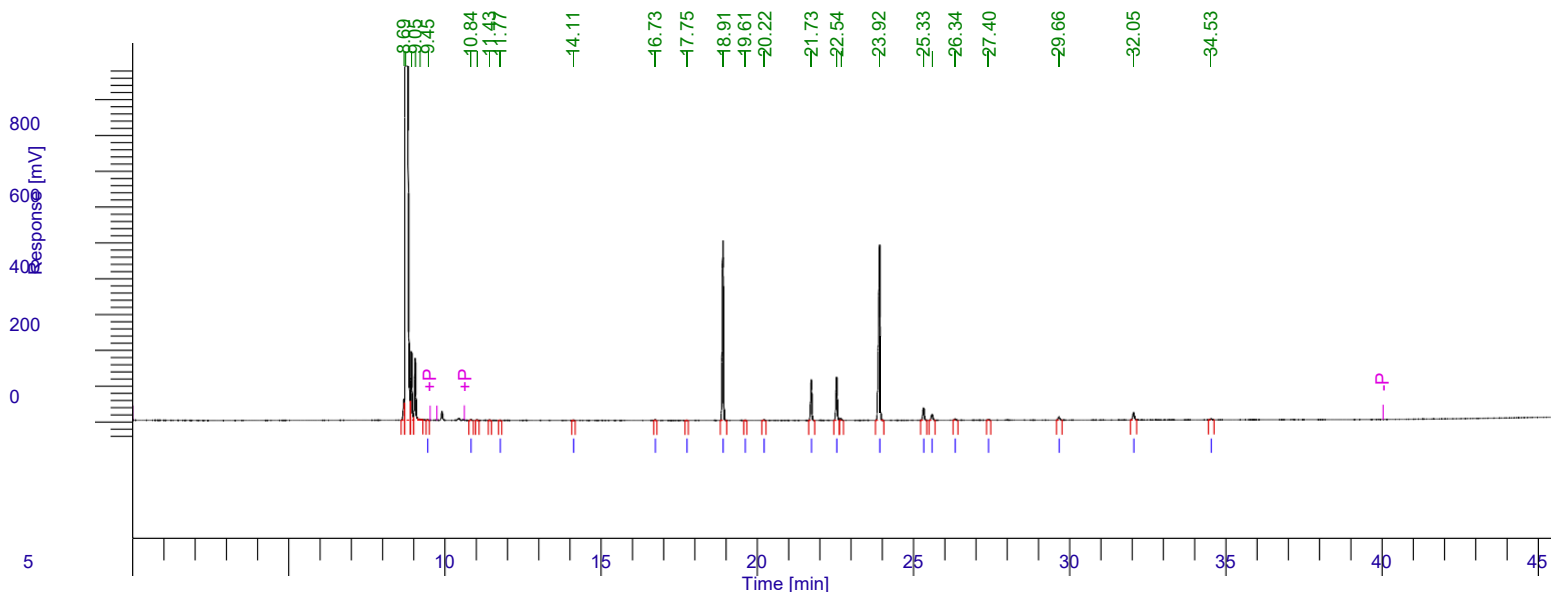
4/2/2012 11:32:06 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\a6_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C20:1 | 26.341 | 5243.28 | 1562.84 | 0.23 |
| 23 | C20:4N6 | 29.665 | 14034.11 | 3848.07 | 0.63 |
| 24 | C23 | 32.057 | 63833.45 | 16791.01 | 2.85 |
| 25 | C24 | 34.536 | 3960.01 | 1003.71 | 0.18 |
| | | | 2236883.46 | 759902.65 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A6_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/19
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 19

Date : 4/2/2012 11:32:22 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 7:08:55 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la6_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.449 | 2112.06 | 958.06 | 0.05 |
| 7 | C6 | 10.835 | 4249.56 | 1664.81 | 0.10 |
| 10 | C8 | 11.768 | 1108.98 | 496.74 | 0.03 |
| 11 | C11 | 14.115 | 1597.00 | 599.25 | 0.04 |
| 12 | C14 | 16.732 | 4417.85 | 2029.46 | 0.11 |
| 13 | C15 | 17.745 | 1257.51 | 543.95 | 0.03 |
| 14 | C16 | 18.907 | 1312484.23 | 503018.73 | 31.94 |
| 15 | C16:1 | 19.613 | 1307.77 | 528.89 | 0.03 |
| 16 | C17 | 20.216 | 3961.36 | 1494.13 | 0.10 |
| 17 | C18 | 21.731 | 323519.09 | 114778.73 | 7.87 |
| 18 | C18:1N9C | 22.544 | 377449.46 | 120731.54 | 9.19 |
| 20 | C18:2N6C | 23.921 | 1763483.44 | 489945.37 | 42.91 |
| 21 | C20 | 25.325 | 117153.45 | 35722.70 | 2.85 |

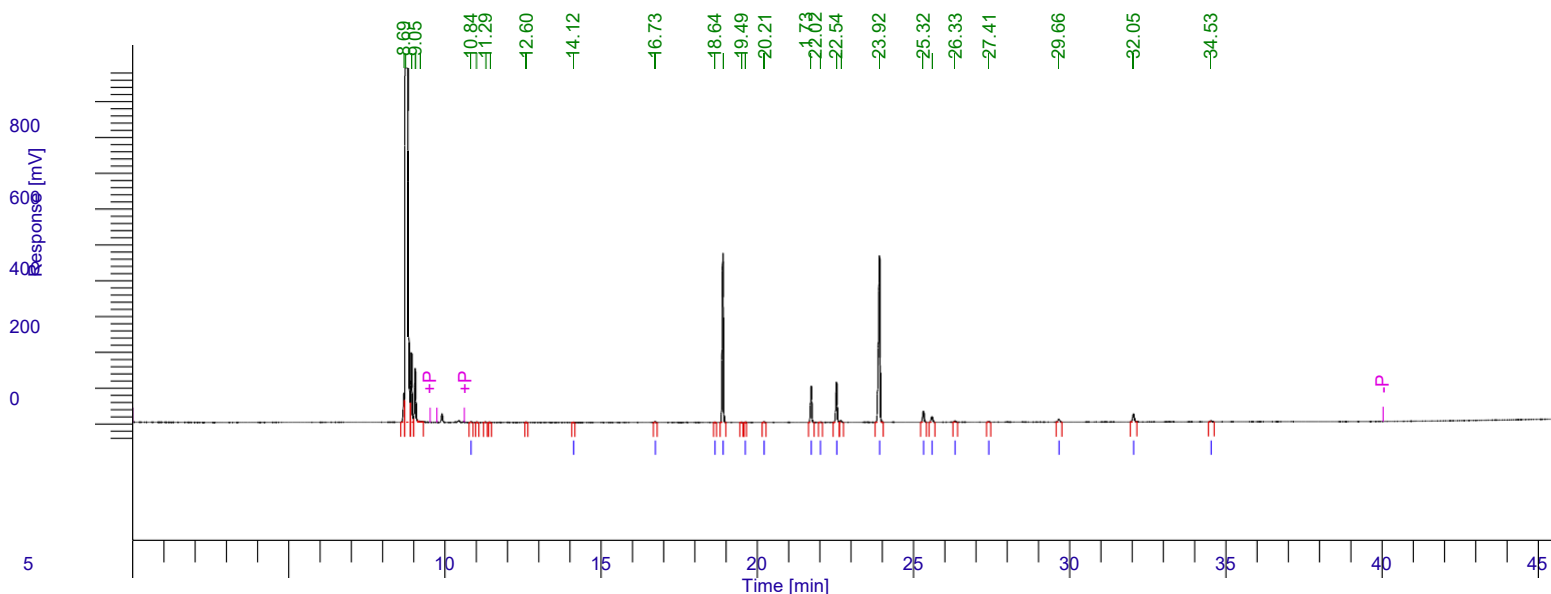
4/2/2012 11:32:22 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\A6_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C18:3N3 | 25.596 | 55903.30 | 16801.77 | 1.36 |
| 23 | C20:1 | 26.336 | 11833.95 | 3565.74 | 0.29 |
| 24 | C21 | 27.403 | 3057.20 | 908.64 | 0.07 |
| 25 | C20:4N6 | 29.660 | 34853.67 | 9614.55 | 0.85 |
| 26 | C23 | 32.052 | 79320.51 | 21154.18 | 1.93 |
| 27 | C24 | 34.530 | 10185.37 | 2603.41 | 0.25 |
| | | | 4109255.76 | 1327160.66 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A7_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/20
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 20

Date : 4/2/2012 11:32:49 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 7:58:19 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la7_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C6 | 10.836 | 3604.26 | 1446.67 | 0.09 |
| 11 | C11 | 14.116 | 1236.52 | 500.51 | 0.03 |
| 12 | C14 | 16.732 | 4426.44 | 1994.33 | 0.12 |
| 13 | C15:1 | 18.642 | 1375.24 | 538.43 | 0.04 |
| 14 | C16 | 18.904 | 1210958.87 | 473074.60 | 31.88 |
| 16 | C16:1 | 19.613 | 844.71 | 399.16 | 0.02 |
| 17 | C17 | 20.215 | 3669.74 | 1378.20 | 0.10 |
| 18 | C18 | 21.728 | 286963.15 | 101539.19 | 7.56 |
| 19 | C18:1N9T | 22.020 | 1711.29 | 595.77 | 0.05 |
| 20 | C18:1N9C | 22.541 | 343425.03 | 113360.04 | 9.04 |
| 22 | C18:2N6C | 23.916 | 1643169.41 | 465988.06 | 43.26 |
| 23 | C20 | 25.321 | 102780.75 | 31570.62 | 2.71 |
| 24 | C18:3N3 | 25.593 | 53096.24 | 15800.50 | 1.40 |

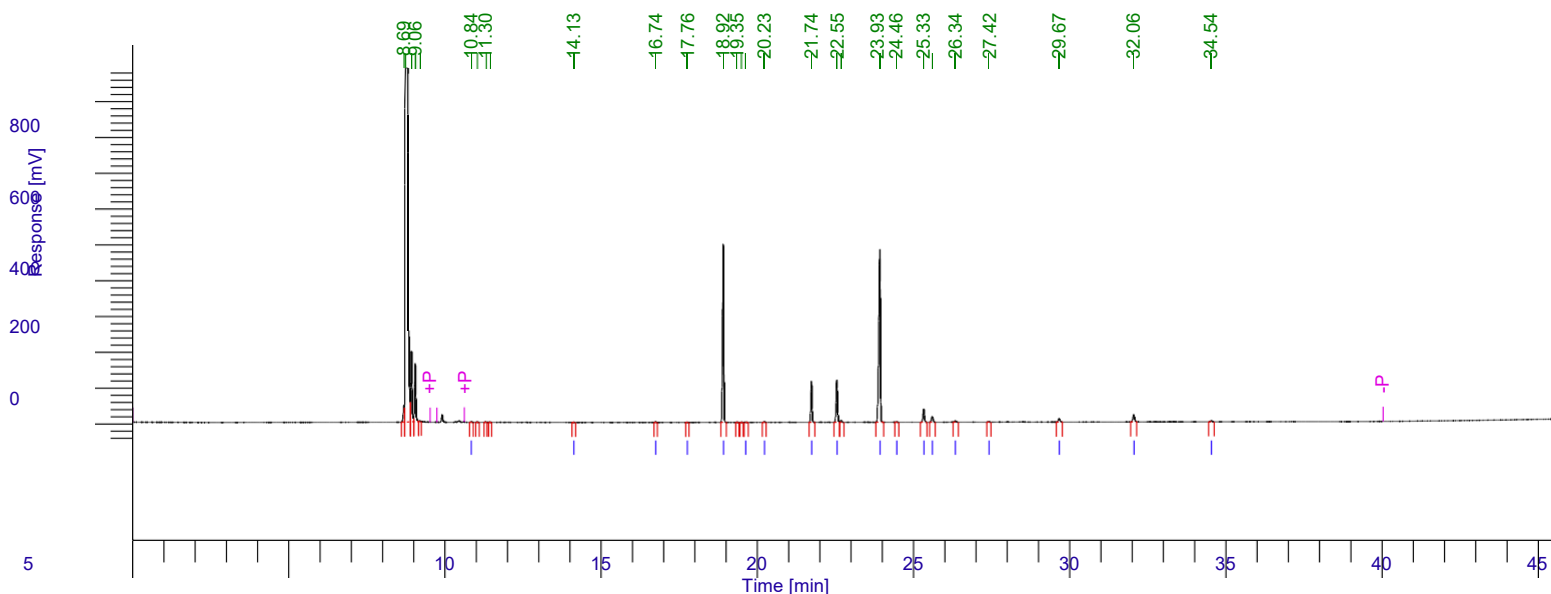
4/2/2012 11:32:49 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\7_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 25 | C20:1 | 26.332 | 10836.16 | 3277.96 | 0.29 |
| 26 | C21 | 27.408 | 2532.56 | 769.65 | 0.07 |
| 27 | C20:4N6 | 29.656 | 30580.39 | 8425.04 | 0.81 |
| 28 | C23 | 32.048 | 87703.01 | 22953.50 | 2.31 |
| 29 | C24 | 34.528 | 9220.70 | 2322.93 | 0.24 |
| | | | 3798134.48 | 1245935.16 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A7_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/21
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 21

Date : 4/2/2012 11:33:07 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 8:47:44 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la7_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C6 | 10.842 | 3196.56 | 1277.89 | 0.08 |
| 10 | C11 | 14.126 | 1260.04 | 504.62 | 0.03 |
| 11 | C14 | 16.742 | 4238.95 | 1945.91 | 0.11 |
| 12 | C15 | 17.756 | 1293.03 | 556.55 | 0.03 |
| 13 | C16 | 18.916 | 1290020.93 | 498013.28 | 32.16 |
| 16 | C16:1 | 19.626 | 2310.81 | 559.69 | 0.06 |
| 17 | C17 | 20.226 | 3928.60 | 1502.85 | 0.10 |
| 18 | C18 | 21.739 | 323790.00 | 115427.46 | 8.07 |
| 19 | C18:1N9C | 22.552 | 370499.87 | 119243.75 | 9.24 |
| 21 | C18:2N6C | 23.927 | 1697347.99 | 483434.55 | 42.31 |
| 22 | C18:3N6 | 24.463 | 1930.75 | 617.23 | 0.05 |
| 23 | C20 | 25.332 | 119368.34 | 36749.19 | 2.98 |
| 24 | C18:3N3 | 25.603 | 52995.01 | 15867.21 | 1.32 |

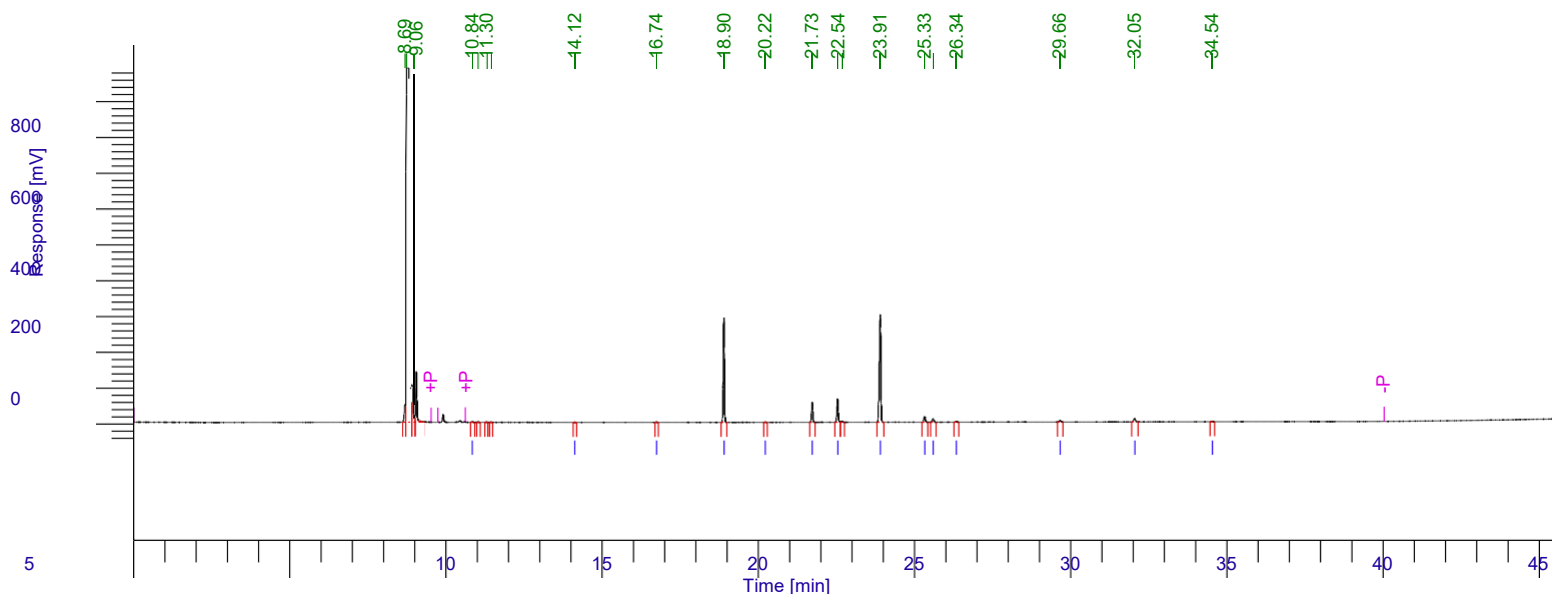
4/2/2012 11:33:07 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\7_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 25 | C20:1 | 26.342 | 12584.65 | 3675.90 | 0.31 |
| 26 | C21 | 27.417 | 3023.23 | 917.76 | 0.08 |
| 27 | C20:4N6 | 29.667 | 35562.88 | 9866.04 | 0.89 |
| 28 | C23 | 32.057 | 77567.23 | 20409.64 | 1.93 |
| 29 | C24 | 34.539 | 10486.89 | 2690.24 | 0.26 |
| | | | 4011405.80 | 1313259.76 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A7_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/22
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 22

Date : 4/2/2012 11:33:23 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 9:37:08 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la7_3_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C6 | 10.842 | 3637.23 | 1390.98 | 0.16 |
| 10 | C11 | 14.121 | 1333.02 | 505.68 | 0.06 |
| 11 | C14 | 16.740 | 2878.31 | 1282.35 | 0.13 |
| 12 | C16 | 18.904 | 725234.06 | 292427.32 | 32.23 |
| 13 | C17 | 20.221 | 2141.76 | 784.26 | 0.10 |
| 14 | C18 | 21.727 | 157183.25 | 56062.27 | 6.99 |
| 15 | C18:1N9C | 22.541 | 199827.36 | 66460.71 | 8.88 |
| 17 | C18:2N6C | 23.907 | 1008206.15 | 301508.16 | 44.80 |
| 18 | C20 | 25.327 | 53039.31 | 16316.06 | 2.36 |
| 19 | C18:3N3 | 25.599 | 33917.43 | 10105.92 | 1.51 |

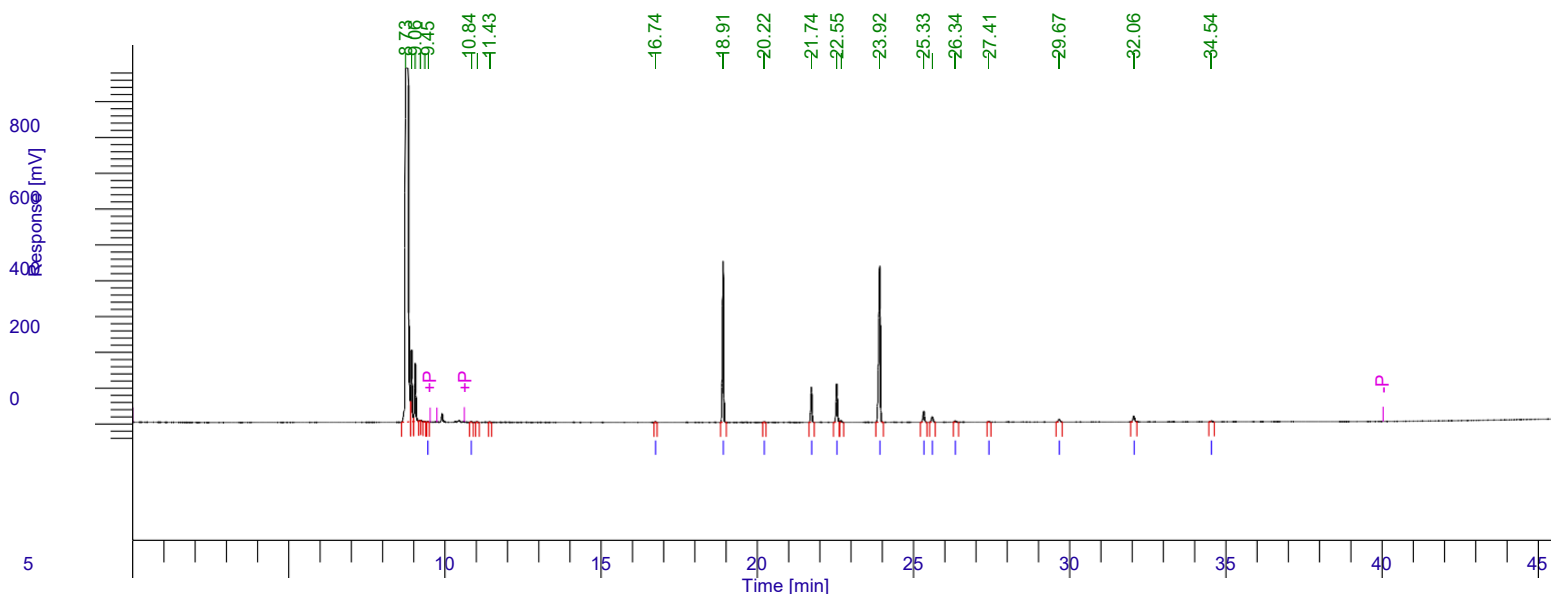
4/2/2012 11:33:23 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\7_3_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 20 | C20:1 | 26.340 | 5873.90 | 1751.52 | 0.26 |
| 21 | C20:4N6 | 29.665 | 15109.36 | 4165.25 | 0.67 |
| 22 | C23 | 32.054 | 37640.99 | 9934.01 | 1.67 |
| 23 | C24 | 34.537 | 4244.43 | 1138.28 | 0.19 |
| | | | 2250266.56 | 763832.76 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A8_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/23
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 23

Date : 4/2/2012 11:35:02 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 10:26:32 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la8_1_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 6 | C4 | 9.453 | 2034.06 | 978.75 | 0.06 |
| 7 | C6 | 10.839 | 3814.08 | 1546.52 | 0.11 |
| 10 | C14 | 16.739 | 3953.24 | 1800.30 | 0.11 |
| 11 | C16 | 18.912 | 1155527.43 | 450844.23 | 32.01 |
| 12 | C17 | 20.224 | 3469.71 | 1287.85 | 0.10 |
| 13 | C18 | 21.736 | 278610.71 | 99129.54 | 7.72 |
| 14 | C18:1N9C | 22.548 | 330143.75 | 107688.11 | 9.14 |
| 16 | C18:2N6C | 23.924 | 1569120.64 | 436797.48 | 43.46 |
| 17 | C20 | 25.332 | 99226.15 | 30714.91 | 2.75 |
| 18 | C18:3N3 | 25.602 | 50946.58 | 15224.56 | 1.41 |
| 19 | C20:1 | 26.342 | 10859.75 | 3208.81 | 0.30 |

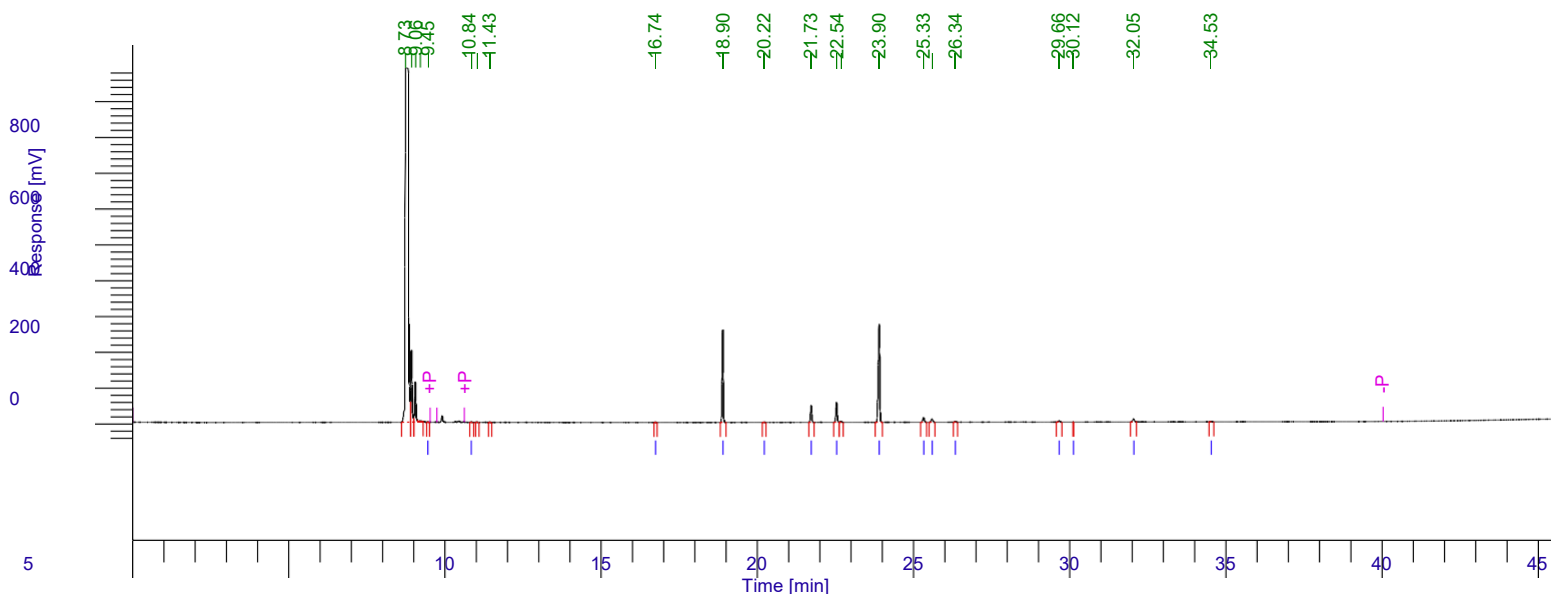
4/2/2012 11:35:02 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café
verde\8_1_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 20 | C21 | 27.414 | 2473.14 | 767.55 | 0.07 |
| 21 | C20:4N6 | 29.667 | 29231.60 | 8071.75 | 0.81 |
| 22 | C23 | 32.061 | 62312.36 | 16642.73 | 1.73 |
| 23 | C24 | 34.540 | 8483.72 | 2167.69 | 0.23 |
| | | | 3610206.92 | 1176870.77 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A8_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/24
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 24

Date : 4/2/2012 11:35:22 PM
 Data Acquisition Time : 4/2/2012 11:15:57 PM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la8_2_b_02_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 5 | C4 | 9.452 | 1274.32 | 577.44 | 0.06 |
| 6 | C6 | 10.838 | 2958.14 | 1141.73 | 0.15 |
| 9 | C14 | 16.737 | 2582.09 | 1167.19 | 0.13 |
| 10 | C16 | 18.899 | 630869.54 | 259291.98 | 31.97 |
| 11 | C17 | 20.221 | 1744.71 | 664.03 | 0.09 |
| 12 | C18 | 21.726 | 131280.66 | 47196.54 | 6.65 |
| 13 | C18:1N9C | 22.540 | 172226.76 | 56810.25 | 8.73 |
| 15 | C18:2N6C | 23.904 | 900475.95 | 274356.64 | 45.64 |
| 16 | C20 | 25.325 | 43431.79 | 13578.82 | 2.20 |
| 17 | C18:3N3 | 25.597 | 31635.67 | 9305.43 | 1.60 |
| 18 | C20:1 | 26.340 | 4897.54 | 1446.74 | 0.25 |

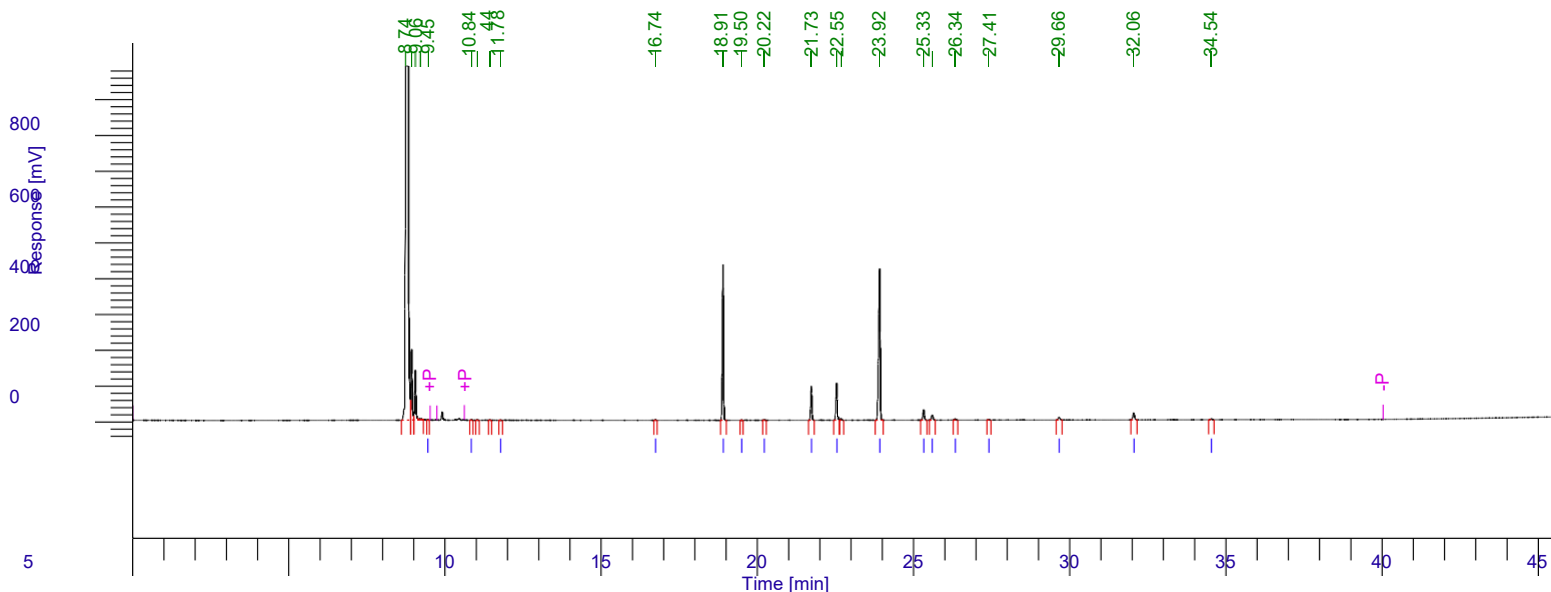
4/2/2012 11:35:22 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\8_2_b_02_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 19 | C20:4N6 | 29.664 | 12472.59 | 3423.49 | 0.63 |
| 20 | C22 | 30.120 | 637.47 | 1396.07 | 0.03 |
| 21 | C23 | 32.052 | 32929.65 | 8745.65 | 1.67 |
| 22 | C24 | 34.535 | 3642.50 | 949.66 | 0.18 |
| | | | 1973059.39 | 680051.67 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A8_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/25
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 25

Date : 4/2/2012 11:35:57 PM
 Data Acquisition Time : 4/3/2012 12:05:22 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la8_3_b_03_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 5 | C4 | 9.454 | 1775.20 | 860.43 | 0.05 |
| 6 | C6 | 10.841 | 3398.35 | 1415.03 | 0.10 |
| 9 | C8 | 11.777 | 1020.75 | 464.93 | 0.03 |
| 10 | C14 | 16.739 | 3723.76 | 1715.37 | 0.11 |
| 11 | C16 | 18.908 | 1100334.85 | 435491.43 | 31.86 |
| 12 | C16:1 | 19.496 | 1174.88 | 460.40 | 0.03 |
| 13 | C17 | 20.223 | 3288.58 | 1237.46 | 0.10 |
| 14 | C18 | 21.733 | 267955.67 | 95671.00 | 7.76 |
| 15 | C18:1N9C | 22.546 | 316192.40 | 103449.84 | 9.15 |
| 17 | C18:2N6C | 23.921 | 1488313.17 | 423269.64 | 43.09 |
| 18 | C20 | 25.328 | 95790.15 | 29606.97 | 2.77 |
| 19 | C18:3N3 | 25.601 | 47635.89 | 14351.26 | 1.38 |
| 20 | C20:1 | 26.342 | 10403.46 | 3051.86 | 0.30 |

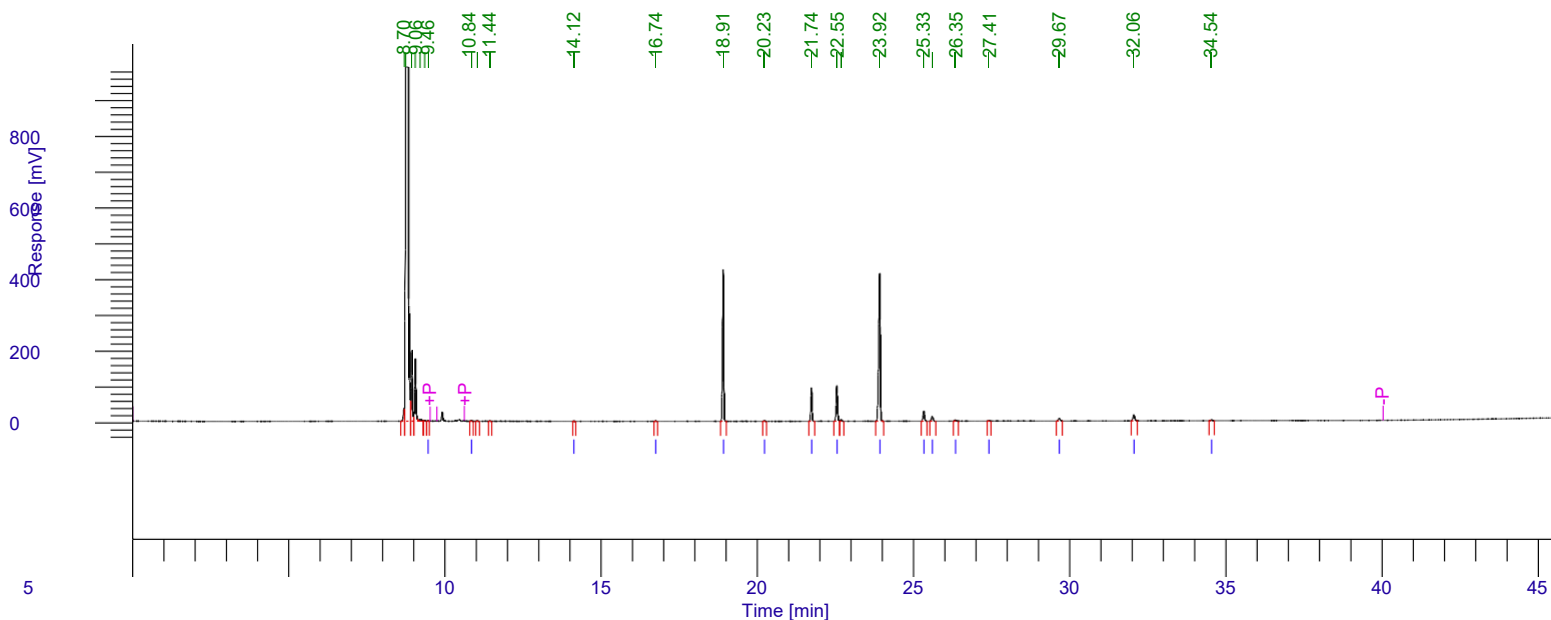
4/2/2012 11:35:57 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\8_3_b_03_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 21 | C21 | 27.413 | 2466.88 | 739.58 | 0.07 |
| 22 | C20:4N6 | 29.665 | 27969.41 | 7800.01 | 0.81 |
| 23 | C23 | 32.057 | 74246.52 | 19726.18 | 2.15 |
| 24 | C24 | 34.539 | 8480.77 | 2163.75 | 0.25 |
| | | | 3454170.70 | 1141475.15 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A9_1
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/26
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 26

Date : 4/2/2012 11:36:17 PM
 Data Acquisition Time : 4/3/2012 12:54:48 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\la9_1_b_03_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 7 | C4 | 9.457 | 1661.26 | 693.36 | 0.05 |
| 8 | C6 | 10.845 | 3585.09 | 1488.18 | 0.11 |
| 11 | C11 | 14.125 | 1631.72 | 608.06 | 0.05 |
| 12 | C14 | 16.744 | 3708.52 | 1677.36 | 0.11 |
| 13 | C16 | 18.914 | 1075182.62 | 424682.16 | 32.10 |
| 14 | C17 | 20.229 | 3305.59 | 1238.68 | 0.10 |
| 15 | C18 | 21.738 | 262483.16 | 94530.20 | 7.84 |
| 16 | C18:1N9C | 22.552 | 306818.44 | 100439.68 | 9.16 |
| 18 | C18:2N6C | 23.922 | 1439699.18 | 413669.45 | 42.98 |
| 19 | C20 | 25.334 | 93574.52 | 28290.67 | 2.79 |
| 20 | C18:3N3 | 25.603 | 45857.86 | 13693.64 | 1.37 |
| 21 | C20:1 | 26.347 | 9762.05 | 2910.96 | 0.29 |

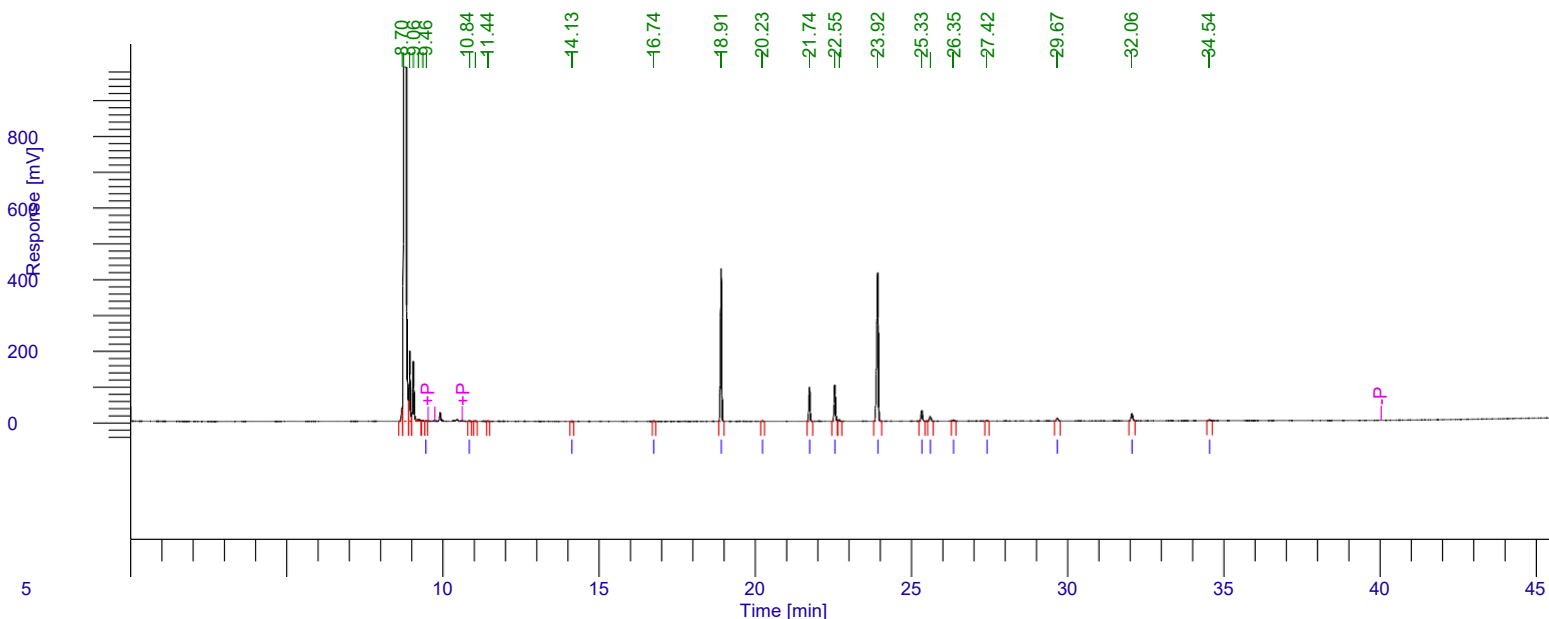
4/2/2012 11:36:17 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\9_1_b_03_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C21 | 27.415 | 2281.30 | 699.14 | 0.07 |
| 23 | C20:4N6 | 29.671 | 27099.23 | 7305.29 | 0.81 |
| 24 | C23 | 32.060 | 64859.41 | 17140.97 | 1.94 |
| 25 | C24 | 34.543 | 7929.68 | 2008.12 | 0.24 |
| | | | 3349439.63 | 1111075.92 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A9_2
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/27
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 27

Date : 4/2/2012 11:36:34 PM
 Data Acquisition Time : 4/3/2012 1:44:14 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A9_2_b_03_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 7 | C4 | 9.455 | 1546.19 | 647.89 | 0.05 |
| 8 | C6 | 10.842 | 3640.02 | 1453.45 | 0.11 |
| 11 | C11 | 14.126 | 1448.21 | 553.86 | 0.04 |
| 12 | C14 | 16.744 | 3528.19 | 1610.97 | 0.10 |
| 13 | C16 | 18.912 | 1081418.36 | 427283.06 | 31.81 |
| 14 | C17 | 20.228 | 3302.07 | 1244.84 | 0.10 |
| 15 | C18 | 21.738 | 270554.67 | 95886.49 | 7.96 |
| 16 | C18:1N9C | 22.550 | 312365.93 | 102524.20 | 9.19 |
| 18 | C18:2N6C | 23.923 | 1449866.18 | 416012.78 | 42.65 |
| 19 | C20 | 25.333 | 98815.67 | 29909.99 | 2.91 |
| 20 | C18:3N3 | 25.603 | 45673.77 | 13616.96 | 1.34 |
| 21 | C20:1 | 26.345 | 10055.65 | 3014.18 | 0.30 |

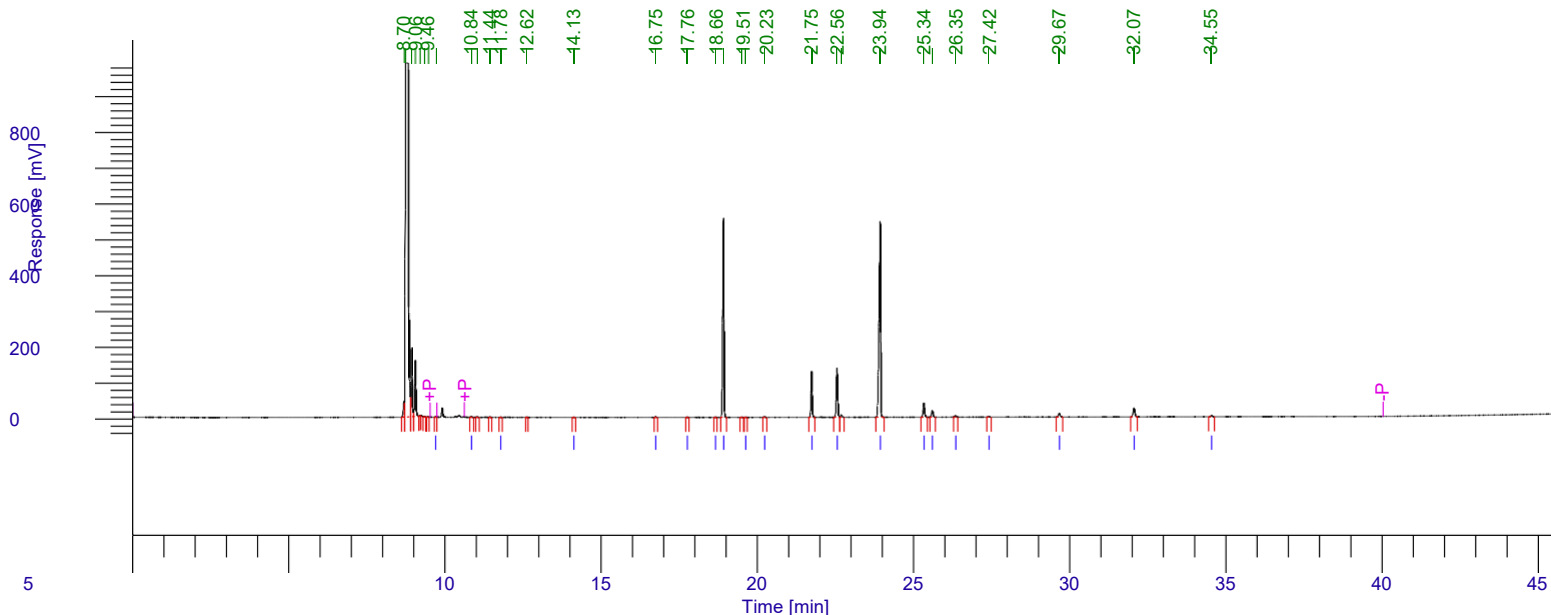
4/2/2012 11:36:34 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\9_2_b_03_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 22 | C21 | 27.416 | 2598.90 | 779.79 | 0.08 |
| 23 | C20:4N6 | 29.670 | 29010.78 | 8165.40 | 0.85 |
| 24 | C23 | 32.060 | 77096.87 | 20431.16 | 2.27 |
| 25 | C24 | 34.541 | 8856.31 | 2282.53 | 0.26 |
| | | | 3399777.76 | 1125417.55 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : A9_3
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/28
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 28

Date : 4/2/2012 11:36:49 PM
 Data Acquisition Time : 4/3/2012 2:33:40 AM
 Channel : B
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\users\tcprocess\desktop\café verde\A9_3_b_03_04_2012.rstSequence
 File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 8 | C4 | 9.700 | 1081.32 | 456.80 | 0.02 |
| 9 | C6 | 10.844 | 3923.25 | 1576.09 | 0.08 |
| 12 | C8 | 11.785 | 1194.05 | 558.91 | 0.03 |
| 14 | C11 | 14.128 | 1413.62 | 552.18 | 0.03 |
| 15 | C14 | 16.746 | 4974.52 | 2309.93 | 0.11 |
| 16 | C15 | 17.760 | 1393.44 | 604.46 | 0.03 |
| 17 | C15:1 | 18.658 | 1533.97 | 595.64 | 0.03 |
| 18 | C16 | 18.921 | 1474825.28 | 556730.46 | 31.85 |
| 20 | C16:1 | 19.625 | 1432.20 | 567.04 | 0.03 |
| 21 | C17 | 20.231 | 4526.57 | 1689.50 | 0.10 |
| 22 | C18 | 21.747 | 359666.71 | 128273.88 | 7.77 |
| 23 | C18:1N9C | 22.557 | 424418.26 | 138219.90 | 9.17 |
| 25 | C18:2N6C | 23.938 | 1994942.85 | 547670.07 | 43.08 |

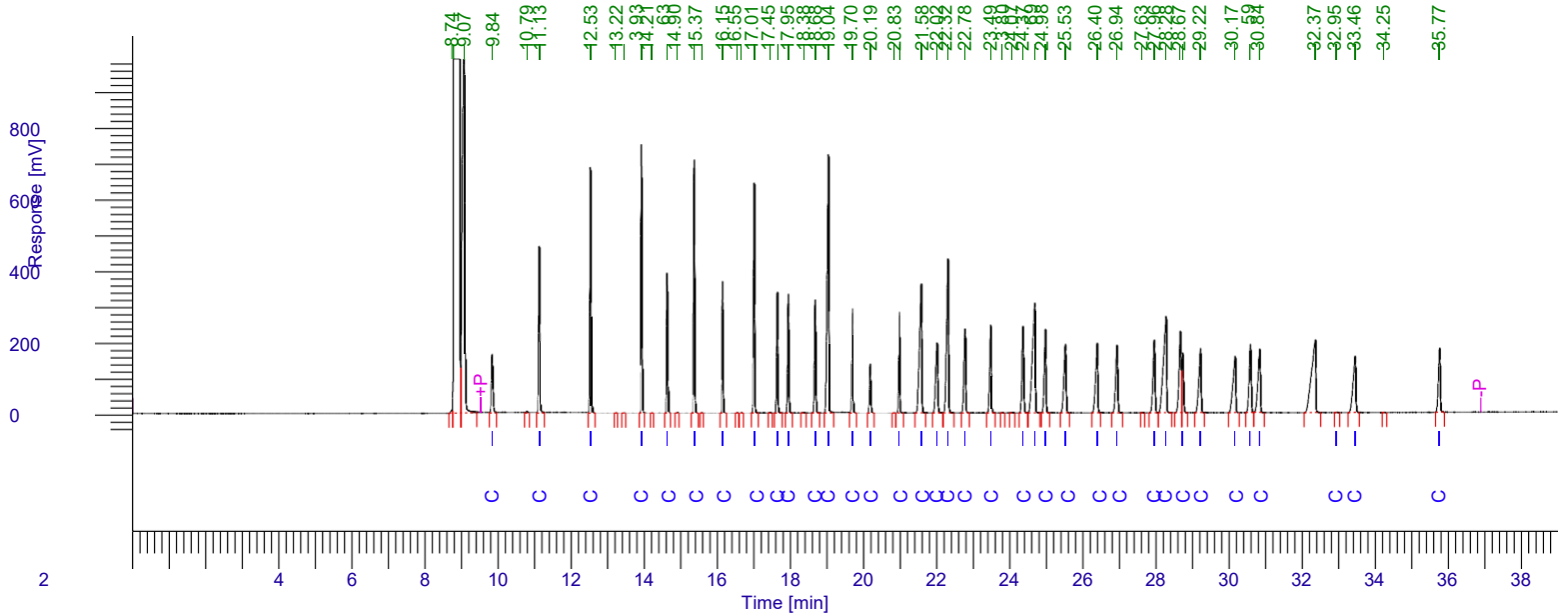
4/2/2012 11:36:49 PM Result: c:\users\tcprocess\desktop\café verde\9_3_b_03_04_2012.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 26 | C20 | 25.337 | 129134.11 | 40150.42 | 2.79 |
| 27 | C18:3N3 | 25.606 | 63280.91 | 18796.19 | 1.37 |
| 28 | C20:1 | 26.349 | 13357.17 | 3962.27 | 0.29 |
| 29 | C21 | 27.415 | 3358.88 | 990.54 | 0.07 |
| 30 | C20:4N6 | 29.673 | 38292.29 | 10601.18 | 0.83 |
| 31 | C23 | 32.065 | 96125.45 | 25565.58 | 2.08 |
| 32 | C24 | 34.545 | 11635.17 | 2928.23 | 0.25 |
| | | | 4630510.03 | 1482799.27 | 100.00 |

Software Version : 6.3.2.0646
 Sample Name : Padrão
 Instrument Name : Clarus_680
 Rack/Vial : 0/1
 Sample Amount : 1.000000
 Cycle : 1

Date : 4/23/2019 9:09:21 AM
 Data Acquisition Time : 4/22/2019 7:00:21 PM
 Channel : A
 Operator : manager
 Dilution Factor : 1.000000

Result File : c:\penexe\tcws\ver6.3.2\resultados\alex\azeite\189_22_04_2019-20190422-193933.rst
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Sequencias\ALEX_T.seq



Relatório de Análises

UTFPr

| Pico# | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|-------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 4 | C4 | 9.842 | 480336.74 | 161621.71 | 1.38 |
| 6 | C6 | 11.132 | 1057170.90 | 465542.80 | 3.04 |
| 7 | C8 | 12.532 | 1432865.19 | 686296.22 | 4.13 |
| 10 | C10 | 13.928 | 1556264.58 | 749535.11 | 4.48 |
| 12 | C11 | 14.628 | 770292.31 | 391052.19 | 2.22 |
| 14 | C12 | 15.373 | 1563128.18 | 706846.68 | 4.50 |
| 16 | C13 | 16.148 | 775664.34 | 367891.41 | 2.23 |
| 19 | C14 | 17.014 | 1585188.23 | 642175.80 | 4.57 |
| 21 | C14:1 | 17.646 | 775074.82 | 337266.25 | 2.23 |
| 22 | C15 | 17.949 | 787270.85 | 332189.67 | 2.27 |
| 24 | C15:1 | 18.684 | 773055.81 | 316310.28 | 2.23 |
| 25 | C16 | 19.044 | 2382784.70 | 721386.09 | 6.86 |
| 26 | C16:1 | 19.699 | 755796.41 | 292209.04 | 2.18 |

4/23/2019 9:09:21 AM Result:

c:\penexe\lcws\ver6.3.2\resultados\alex\azeite\189_22_04_2019-20190422-193933.rst

| Pico # | Nome do Analito | Tempo [min] | Area [uV*sec] | Altura [uV] | Norm. Area [%] |
|--------|-----------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| 27 | C17 | 20.187 | 361393.61 | 138095.22 | 1.04 |
| 29 | C17:1 | 20.977 | 799465.71 | 282261.30 | 2.30 |
| 30 | C18 | 21.584 | 1599736.47 | 360096.42 | 4.61 |
| 31 | C18:1N9t | 22.016 | 792277.44 | 196428.14 | 2.28 |
| 32 | C18:1N9C | 22.318 | 1621071.82 | 430036.59 | 4.67 |
| 33 | C18:2N6t | 22.783 | 784189.53 | 235254.66 | 2.26 |
| 34 | C18:2N6C | 23.487 | 803389.85 | 246223.71 | 2.31 |
| 37 | C18:3N6 | 24.368 | 782272.98 | 241610.71 | 2.25 |
| 38 | C20 | 24.691 | 1705915.64 | 307035.07 | 4.91 |
| 39 | C18:3N3 | 24.979 | 765773.24 | 232901.05 | 2.21 |
| 40 | C20:1 | 25.528 | 806974.22 | 191831.68 | 2.32 |
| 41 | C21 | 26.399 | 809733.37 | 193950.57 | 2.33 |
| 42 | C20:2 | 26.940 | 748126.55 | 188438.42 | 2.15 |
| 44 | C20:3N3 | 27.960 | 780992.70 | 204270.59 | 2.25 |
| 45 | C20:4N6 | 28.284 | 1643451.36 | 269387.75 | 4.73 |
| 47 | C22 | 28.737 | 546302.98 | 167850.09 | 1.57 |
| 48 | C22:1 | 29.225 | 789777.82 | 179909.09 | 2.27 |
| 49 | C20:5 | 30.173 | 834779.05 | 158191.99 | 2.40 |
| 50 | C23 | 30.591 | 752759.13 | 190886.31 | 2.17 |
| 51 | C22:2 | 30.842 | 801523.99 | 176728.34 | 2.31 |
| 53 | C24 | 32.951 | 3534.75 | 851.57 | 0.01 |
| 54 | C24:1N9 | 33.457 | 829863.32 | 157393.77 | 2.39 |
| 56 | C22:6n3 | 35.767 | 661629.94 | 179413.78 | 1.91 |
| | | | 34719828.54 | 11099370.07 | 100.00 |