



Instituto de Química
Universidade Federal de Uberlândia

Dissertação de Mestrado

**ANÁLISE QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
ALELOPÁTICO DA CASCA DO CAFÉ (*Coffea arabica*)**

Aretha P.S. Andrade

UBERLÂNDIA – MG

Outubro de 2009

ANÁLISE QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ALELOPÁTICO DA CASCA DO CAFÉ (*Coffea arabica*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Orgânica).

Orientador: Prof. Francisco J. T. de Aquino

Co-orientador: Prof. Sérgio A. L. Morais.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A553a Andrade, Aretha, 1982-

Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*) / Aretha Andrade. - 2009.

107 f. : il.

Orientador: Francisco J. T. de Aquino.

Co-orientador: Sérgio A. L. Morais.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Café - Resíduos - Teses. I. Aquino, Francisco José Torres de. II. Morais, Sérgio Antônio Lemos de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 663.93



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): ARETHA PRISCILLA SILVA ANDRADE

NÚMERO DE MATRÍCULA: 90473

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (Coffea arábica)”

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. FRANCISCO JOSÉ TÔRRES DE AQUINO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca, no Campus Santa Mônica, no dia 15 de outubro de 2009, às 8:30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Francisco José Tôrres de Aquino

(IQUFU)

Prof. Dr. Fernando Petacci

(UFG)

Prof. Dr. Roberto Chang

(IQUFU)

ASSINATURA:

AGRADECIMENTOS

Á Deus, o que seria de mim, sem a fé que eu tenho Nele.

Á Bel e Leonardo pelo amor, dedicação e paciência por estar presente nesta fase tão importante da minha vida.

Á minha mãe (Sônia), irmão (Rapha), avó (Norma e Marta), à Patrícia Kelly dos Santos com muito amor e a minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao professor e orientador Francisco José Torres de Aquino, por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e a conclusão desta dissertação, na realização dos trabalhos apresentados a partir dela e nas recorrentes “discussões”.

Aos professores Roberto Chang, Sérgio Antônio Lemos Morais, Evandro Afonso do Nascimento que foram importantes no desenvolvimento desta dissertação.

Aos amigos de laboratório Carla Martins, Luiz Scalon, Blyeny H. P. Alves e Amanda Petronilha, Kenia, Kelly Lamounier e Cassiana Bessa de Lima pelo incentivo que me deram durante todo o trabalho, tanto nesta pesquisa quanto no nosso cotidiano.

“Deus, obrigada pela minha Família que me ajuda nas horas que mais preciso. Pelos meus amigos fiéis, que mesmo com todos os meus defeitos, me escolheram para dividir as suas vidas.”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 Histórico e aspectos gerais.....	4
3.2 Composição química dos grãos de café.....	7
3.2.1 Cafeína.....	10
3.2.2 Trigonelina.....	11
3.2.3 Ácidos clorogênicos.....	12
3.2.4 Compostos voláteis.....	13
3.3 Qualidade da bebida.....	14
3.4 Perda de qualidade do café torrado e moído.....	14
3.5 Atividade antioxidante.....	19
3.6 Origem da casca do café.....	21
3.7 Utilização da casca do café.....	22
3.8 Composição química da casca do café.....	25
3.9 Alelopatia e metabólitos secundários	27
3.9.1 Aleloquímicos.....	28
3.10 Potencial alelopático da casca do café.....	28
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1 Preparo das amostras.....	30
4.2 Delineamento experimental.....	30
4.3 Análise estatística.....	30
4.4 Torrefação e moagem.....	30
4.5 Instrumentação	31
4.6 Reagentes e soluções.....	31
4.7 Metodologia.....	32
4.7.1 Umidade.....	32

4.7.2 Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água.....	33
4.7.3 Extrato aquoso.....	33
4.7.4 Teor de lipídios.....	34
4.7.5 Lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido.....	34
4.7.6 Determinação da holocelulose.....	34
4.7.7 Obtenção dos extrativos polifenólicos com metanol-água 8:2(v/v)	35
4.7.8 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu	35
4.7.9 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina	36
4.7.10 Determinação de hidroxilas fenólicas e carboxílicas por condutivimetria.....	37
4.7.11 Determinação eletrométrica do pH.....	37
4.7.12 Determinação de cafeína por gravimetria.....	38
4.7.12.1 Extração.....	38
4.7.12.2 Gravimetria.....	38
4.7.13 Análise da atividade antioxidante e cálculo da concentração efetiva (CE ₅₀).....	39
4.7.14 Metodologia de extração do óleo essencial pelo aparelho Cleavenger.....	40
4.7.15 Análise por CG-EM.....	41
4.7.16 Análise por CLAE.....	41
4.7.16.1 Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido quínico, ácido cafeico e cafeína.....	42
4.7.17 Efeito alelopático.....	42
4.7.17.1 Análise da presença de agrotóxico na casca torrada de café.....	42
4.7.17.2 Obtenção do extrato bruto da casca de café.....	43
4.7.17.3 Obtenção do extrato da borra do café.....	43
4.7.17.4 Germinação.....	43
4.7.18 Identificação qualitativa de metabólitos secundários.....	44
4.7.18.1 Reagentes e soluções específicos.....	44
4.7.18.2 Ensaio de identificação.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 Umidade.....	47
5.2 Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água.....	47
5.3 Extrato aquoso.....	47
5.4 Teor de lipídios.....	48
5.5 Determinação da lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido.....	49
5.6 Determinação da holocelulose.....	49

5.7 Análise de polifenóis.....	50
5.7.1 Obtenção os extrativos polifenólicos com metanol-água 8:2(v/v).....	50
5.7.2 Determinação do teor de fenóis totais pelo método Folin- Ciocalteu.....	50
5.7.3 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.....	51
5.8 Determinação de hidroxilas fenólicas e carboxílicas por condutivimetria.....	52
5.9 Determinação eletrométrica do pH.....	53
5.10 Determinação de cafeína por gravimetria.....	53
5.11 Análise da atividade antioxidante e cálculo da concentração efetiva CE ₅₀	54
5.12 Extração do óleo essencial (extração de compostos voláteis).....	55
5.12.1 Análise por CG-EM do óleo essencial do café e da casca.....	55
5.13 Análise dos compostos bioativos (cafeína, trigonelina, ácido cafeíco e ácido clorogênicos) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da casca do café....	58
5.14 Análises da ação alelopática da casca do café.....	63
5.14.1 Identificação qualitativa dos metabólitos secundários presentes no extrato em diclorometano da casca de café.....	65
5.14.2 Análise de CG/EM dos componentes voláteis do extrato em diclorometano da casca e da borra do café.....	66
6 CONCLUSÕES.....	69
7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO D: Publicações oriundas desta dissertação.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Regiões produtoras de café do Estado de Minas Gerais.....	5
Figura 2. Estrutura da cafeína.....	10
Figura 3. Estrutura da trigonelina.....	11
Figura 4. Estrutura dos ácidos clorogênicos.....	12
Figura 5. Tabela com as estruturas de alguns compostos heterocíclicos encontrados no café torrado.....	13
Figura 6. Estrutura do radical estável DPPH'	20
Figura 7. Esquema adaptado das vias de tratamento dos grãos de café verde.....	21
Figura 8. Casca de café.....	22
Figura 9. Grãos de café crus e secos prontos para comercialização.....	22
Figura 10. Palha (a) e casca (b) de café empregada por empresas fraudadoras de café comercializado na forma torrado e moído.....	23
Figura 11. Resíduos (cascas) da cultura do café.....	24
Figura 12. Efeito do uso de casca de café no controle de plantas daninhas: 1 - Casca de café nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 2 - casca de café nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 3 - <i>Arachis pintoi</i> nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 4 - <i>A. pintoi</i> nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 5 - roçada baixa nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 6 - roçada baixa nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 7 - capina química da área total do cafezal; 8 - capina manual da área total do cafezal.....	29
Figura 13. Aparelho de Cleavenger modificado.....	40
Figura 14. Gráfico da curva de calibração do ácido gálico.....	50
Figura 15. Gráfico da curva de calibração com catequina.....	51
Figura 16. Gráfico característico da titulação condutivimétrica com LiOH das amostras de café torrado.....	52
Figura 17. Gráfico da porcentagem de DPPH consumida em diferentes concentrações (mg L^{-1}) do extrato aquoso do café, em função do tempo.....	55
Figura 18. Gráfico da porcentagem de DPPH' consumida em diferentes concentrações (mg L^{-1}) do extrato aquoso da casca do café, em função do tempo.....	55
Figura 19. Cromatograma obtido por CG-EM do óleo essencial da amostra de casca torrada.....	56
Figura 20. Cromatograma obtido por CG-EM da amostra de café torrado.....	56

Figura 21. Gráfico da curva de calibração para o padrão de trigonelina.....	58
Figura 22. Gráfico da curva de calibração para o padrão de 5-CQA.....	59
Figura 23. Gráfico da curva de calibração para o padrão de ácido cafeico.....	59
Figura 24. Gráfico da curva de calibração para o padrão de cafeína.....	59
Figura 25. Cromatograma do padrão de trigonelina obtido por CLAE em 213 nm.....	60
Figura 26. Cromatograma do padrão do 5-CQA obtido por CLAE em 323nm.....	60
Figura 27. Cromatograma do padrão de ácido cafeico obtido por CLAE em 310 nm....	60
Figura 28. Cromatograma do padrão de cafeína obtido por CLAE 269nm.....	61
Figura 29. Cromatograma do padrão de ácido nicotínico obtido por CLAE em 223 nm.....	61
Figura 30. Cromatograma típico de CLAE da casca de café.....	61
Figura 31. Cromatograma típico de CLAE para o café arábica.....	62
Figura 32. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da casca e da borra de café sobre a inibição da germinação de sementes <i>Panicum maximum</i> , em placas de Petri.....	64
Figura 33. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da casca de café no desenvolvimento da raiz e parte aérea das sementes de <i>Panicum maximum</i>	64
Figura 34. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da borra do café no desenvolvimento da raiz e parte aérea de <i>Panicum maximum</i>	65
Figura 35. Cromatograma em diclorometano de CG/EM do extrato da borra de café (<i>Coffea arabica</i>) do cerrado mineiro.....	67
Figura 36. Cromatograma em diclorometano de CG/EM da casca de café (<i>Coffea arabica</i>) do cerrado mineiro.....	68
ANEXO A: Ação alelopática da casca do café	
Figura 37. Fotografias dos ensaios <i>in vivo</i> do efeito alelopático do extrato em diclorometano da casca de café. a: controle; b: inibição do desenvolvimento da raiz e parte aérea.....	85
Figura 38. Curva de calibração do radical DPPH.....	85
Figura 39. Gráfico do espectro UV da trigonelina em 213 nm.....	86
Figura 40. Gráfico do espectro UV da cafeína em 269 nm.....	86
Figura 41. Cromatograma de CG da casca do café para a detecção da possível presença de agrotóxico.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química dos grãos verdes de café.....	8
Tabela 2. Teor de lipídios em grãos de café.....	9
Tabela 3. Composição química da casca crua do café arábica.....	25
Tabela 4. Teores médios de massa seca (MS), celulose e hemicelulose da casca crua e polpa desidratada de três cultivares de café arábica.....	26
Tabela 5. Teor de umidade nas amostras torradas de café e de sua casca.....	47
Tabela 6. Valores obtidos de sólidos solúveis e insolúveis em água em amostras torradas de café e casca.....	47
Tabela 7. Porcentagem obtida de extrato aquoso em amostras torradas de café e casca.....	48
Tabela 8. Porcentagem de lipídios totais em amostras torradas de café e casca.....	48
Tabela 9. Teor de lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido sulfúrico presentes em amostras torradas de café e casca.....	49
Tabela 10. Teor de holocelulose em amostra torradas de café e casca.....	49
Tabela 11. Rendimento dos extrativos em amostras torradas de café e casca.....	50
Tabela 12. Teor de fenóis totais em amostras torradas de café e casca.....	51
Tabela 13. Conteúdo de proantocianidinas nas em amostras torradas de café e casca.....	51
Tabela 14. Conteúdo de grupos hidroxílicos carboxílicos e fenólicos em amostras torradas de café e cascas.....	52
Tabela 15. Valores de pH em amostras torradas de café e casca.....	53
Tabela 16. Teor de cafeína em amostras torradas de café e casca.....	53
Tabela 17. Porcentagem de atividade antioxidante das amostras torradas de café e casca.....	54
Tabela 18. Principais compostos voláteis identificados por cromatografia gasosa (CG-EM) presentes em amostras torradas de café e casca.....	57
Tabela 19. Teor (%) de constituintes bioativos identificados através da CLAE para amostras torradas de café e casca.....	62
Tabela 20. Identificação qualitativa dos metabólitos secundários do extrato em diclorometano da casca de café.....	66
Tabela 21. Principais compostos identificados por CG-EM no extrato em diclorometano da borra de café.....	67

Tabela 22. Principais compostos identificados por cromatografia gasosa (CG-EM) no extrato em diclorometano da casca do café.....	68
ANEXO B: Teste de germinação do <i>Panicum maximum</i> com a casca e borra do café	
Tabela 23. Porcentagens de inibição da germinação com o extrato em diclorometano da casca e da borra do café.....	87
Tabela 24. Porcentagens de inibição do crescimento da raiz e parte aérea com o extrato em diclorometano da casca do café.....	87
Tabela 25. Porcentagens de inibição do crescimento da raiz e parte aérea com o extrato em diclorometano da borra do café.....	87
ANEXO C: Determinação de hidroxilas fenólicas e hidroxilas carboxílicas	
Tabela 26. Titulação condutivimétrica da amostra de café com LiOH 0,05 M.....	88
Tabela 27. Titulação condutivimétrica da amostra de casca com LiOH 0,05 M.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TM = marca registrada (Trade Mark)

min = minuto

mm = milímetro

M = concentração molar

d.i. = diâmetro interno

μm = micrômetro

g = grama

mL = mililitro

$v v^{-1}$ = concentração volume/volume

$\mu\text{g mL}^{-1}$ = micrograma por mililitro

DPPH = radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila

kg = kilograma

L = litro

CE₅₀ = Concentração Efetiva

RESUMO

Nos últimos anos diferentes grupos de pesquisa vêm tentando encontrar uma regularidade entre a análise química e os diversos tipos de cafés selecionados por meio da degustação. Além dos cafés de classificação padrão para o consumo da bebida que são mais apreciados (mole, *gourmet*, duro) e que são selecionados a partir de grãos de ótima qualidade, os fragmentos “cascas” por mais inusitado que possa parecer, não são descartados, e sim, muito procurados pelas torrefadoras. O acréscimo da casca e de pergaminhos torrados na proporção de 30-50% permite a redução de custos dos cafés vendidos no mercado interno e são, por isso, usados rotineiramente na composição de nossos cafés que tomamos no dia-a-dia. Apesar de encontrarmos outros trabalhos na literatura sobre a composição química de cascas de café, não se têm conhecimento de qualquer trabalho científico que traga uma análise química mais detalhada dos constituintes da casca (epicarpo) e uma comparação com o café (*Coffea arabica*), ambos provenientes do Cerrado Mineiro.

O presente trabalho teve como objetivo analisar e quantificar os constituintes químicos da casca melosa (casca de café sem pergaminho) do café (*Coffea arabica*, cultivar Mundo Novo) submetida a torra média, proveniente da região do Cerrado Mineiro (região do município de Araguari). Desta forma, foi feita a análise da composição química macromolecular da casca de café por via úmida, análises de espectroscopia no ultravioleta (UV), análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a composição química dos voláteis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), em comparação à do café (*Coffea arabica*). Adicionalmente, foi estudada a sua ação alelopática da casca de café através da atividade fitotóxica dos extratos diclorometano, em ensaios pré e pós-emergentes [germinação de sementes de *Panicum maximum* (capim colônia)], do crescimento da raiz e da parte aérea, e da análise dos metabólitos secundários presentes no extrato em diclorometano da casca e da borra de café.

A análise química da casca de café torrado revelou uma composição bem diferenciada do grão de café torrado. Os resultados do teor de sólidos insolúveis e extrato aquoso sugerem um sabor muito próximo, o que explicaria a adição da casca no café comercial. Ocorreram alterações nos teores dos parâmetros analisados: umidade (3,0% para o café, 3,0% casca), sólidos insolúveis (66,03% para o café, 55,38% para a casca), extrato aquoso (34,41% para o café, 39,46% para a casca), o teor de lipídios

(11,62% para o café, 4,52% para a casca), lignina de Klason (33,50% para o café, 13,23% para a casca), holocelulose (47,19 % para o café, 32,15% para a casca), extrativos metanol/ água (34,41% para o café, 39,46% para a casca), compostos fenólicos (75,99 mg mg⁻¹ para o café, 23,63 mg mg⁻¹ para a casca), proantocianidinas (16,52 mg mg⁻¹ para o café, 21,97 mg mg⁻¹ para a casca), pH (5,23 para o café, 4,21 para a casca), cafeína (3,85 % para o café, 0,81% para a casca) e atividade antioxidante (CE₅₀ de 1,10 mg mg⁻¹ de DPPH e a casca de café 6,41 mg mg⁻¹ de DPPH). A casca por apresentar em algumas análises menores teores do que no café (exceto teor de lipídios), a casca de café tem características químicas indesejáveis para o consumo.

Avaliação da ação alelopática dos extratos em diclorometano da casca de café, mostrou-se que os metabólitos secundários foram eficientes para a inibição do desenvolvimento da raiz (na concentração de 100 µg mL⁻¹), enquanto que na inibição do desenvolvimento da parte aérea a ação alelopática do extrato da borra do café foi mais eficiente (na concentração de 100 e 200 µg mL⁻¹), apresentando comportamento inibitório considerável no crescimento da raiz e parte aérea da planta daninha *Panicum maximum* (capim Colonião). De qualquer forma, estes resultados sugerem a utilização da casca de café como coadjuvante no controle de plantas daninhas.

PALAVRAS-CHAVE: café, casca, estudo químico, alelopatia.

ABSTRACT

In recent years different research groups are trying to find a regularity between the chemical analysis and various types of coffees selected through tasting. Besides the coffee beans selected for drinks that are most appreciated (“soft”, gourmet, “hard”) coffee husk are not discarded and much used by the roasted company. The add of roasted coffee husk (30-50%) allows the reduction of costs of coffee sold in the domestic market and are therefore routinely used in the composition of our daily coffee. This study aimed to examine and quantify the chemical constituents of coffee husk named “mellow” (bark of *Coffea Arabica*, without parchment, cultivar Mundo Novo) subjected to medium roasting, from Cerrado Mineiro. Although other studies are found in literature on the chemical composition of coffee husks there is not any scientific work that brings a detailed analysis of the chemical constituents of the shell (epicarp) and a comparison with the coffee (*Coffea arabica*). Thus, the analysis of macromolecular chemical composition of coffee husk by wet analysis, by spectroscopy in the ultraviolet (UV), by high performance liquid chromatography (HPLC) and by chemical composition of volatiles (mass spectrometry, MS) were made in comparison to that of coffee. Additionally, and viewing to a possible application of the bark of coffee in the coffee culture, it was studied its allelopathic action: the phytotoxic activity of dichloromethane extracts in pre-and post-emergent [germination of *Panicum maximum* (capim colônia)] treatment on growth of root and shoot, and analysis of secondary metabolites present in the dichloromethane extract of the bark of coffee. Chemical analysis of the roasted coffee husk revealed a well differentiated composition of roasted coffee bean. The results coming from insoluble solids (66.03% for coffee, 55.38% for coffee rusk) and aqueous extract (34.41% for coffee, 39, 46% for coffee rusk) of activity may suggest a taste very close, which explains the addition of the powdered coffee rusk of the coffee trade. Significant changes occurred in levels of all studied parameters: humidity (3.0% for coffee, 3.0% coffee rusk k), insoluble solids (66.03% for coffee, 55.38% for coffee rusk), aqueous extract (34.41% for coffee, 39, 46% for coffee rusk), the lipid content (11.62% for coffee, 4.52% for coffee rusk), Klason lignin (33.50% for coffee, 13.23% for coffee rusk), holocellulose (47.19% for coffee, 32.15% for coffee rusk), extractives methanol / water (34.41% for coffee, 39.46% for coffee rusk), phenolic compounds (75.99 mg mg⁻¹ for coffee, 23.63 mg mg⁻¹ for the coffee rusk), proanthocyanidins (16.52 mg mg⁻¹ for coffee, 21.97 mg mg⁻¹ for the

shell), pH (5.23 for coffee, 4.21 for coffee rusk), caffeine (3.85% for coffee, 0.81% for coffee rusk) and antioxidant activity (EC_{50} 1,10 mg mg^{-1} of DPPH and coffee, 6,41 mg mg^{-1} of DPPH for coffee rusk). By presenting some compositions below the coffee beans (except lipid contents), the coffee husk has chemical characteristics undesirable for consumption. Evaluation of allelopathy in dichloromethane extracts of coffee husk, showed that the secondary metabolites were effective in inhibiting the development of the root (at a concentration of 100 mg mL^{-1}), while inhibiting the development of the shoot allelopathy, the extract of coffee grounds was more efficient (at a concentration of 100 and 200 mg mL^{-1}), a significant inhibition in the growth of roots and shoots of the weed *Panicum maximum* (capim colônia). Anyway, these results suggest the use of coffee husk as an adjunct to control weeds.

KEYWORDS: coffee husk, chemical composition, antioxidant activity, allelopathy evaluation.

1 INTRODUÇÃO

O grão de café possui particular importância para a balança comercial do nosso país uma vez que o Brasil é o maior produtor e exportador mundial deste grão. Este aspecto deixa clara a necessidade de diferentes estudos relacionados quanto a sua composição comercial, a detecção de fraudes e a avaliação de sua qualidade. Os adulterantes mais comumente usados desde décadas passadas são o milho, a cevada, o trigo e o centeio, em concentrações que variam entre 20 e 40 % (AMBONI *et al.*, 1999). Também são usados paus e cascas provenientes do cultivo do cafeeiro, além do açúcar mascavo e da soja, entre outros (ASSAD *et al.*, 2002).

Atualmente o café é uma das bebidas mais populares do planeta. A quantidade de café consumida e o tipo de bebida e preparo depende dos hábitos sociais, e culturais de cada país. Apesar de consumido, a maioria das pessoas desconhecem ou ignoram as substâncias presentes nesta bebida. O consumo regular da bebida do café é indicado por muitos médicos, para jovens e adultos, na dose de quatro xícaras diárias, que pode ser expresso, capuccino, com ou sem leite, em doses moderada. A ingestão de uma xícara ao acordar, mantém o indivíduo desperto, ativo e de bom humor durante o dia (JAMES, 1991).

A legislação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, do Ministério da Saúde, que até 2005 admitia um teor máximo de 1% de cascas e paus como impureza (Portaria nº 377 de 1999), foi revogada pela Resolução nº 277 de 2005 e não determina mais nenhum limite para impurezas. Estes fragmentos não são descartados pelas torrefadoras, e sim muito procurados no mercado. Este subproduto do beneficiamento do café é de baixo custo e apresenta características organolépticas muito semelhantes com o café torrado. Além destes fatos, o acréscimo desses fragmentos permite a redução de custos dos cafés vendidos no mercado interno e, por isso, usados rotineiramente na composição de nossos cafés que tomamos. As cascas de café podem interferir na formação dos aromas, comprometendo a satisfação do consumidor. Desta forma, tem-se uma acentuada queda de qualidade da bebida. (MENDONÇA *et al.*, 2003).

Nos últimos anos diferentes grupos de pesquisas vêm tentando encontrar uma regularidade entre a análise química e os diversos tipos de cafés selecionados. Atualmente, a avaliação da qualidade da bebida do café pelas torrefadoras é realizada por degustadores (indivíduos especialmente treinados) através da popular “prova da xícara” (NASCIMENTO, 2002). Um aspecto determinante na escolha de uma marca de pó de café para o consumidor é o seu aroma. O aroma do café é formado por uma mistura complexa de inúmeros constituintes voláteis que apresentam qualidades, intensidades e concentrações diferentes (TRUGO E MOREIRA, 2000).

Desta forma, a contribuição de cada um destes compostos para o aroma final do café é bem variada.

Apesar de encontrarmos outros trabalhos na literatura sobre a composição química de cascas de café, não se têm conhecimento de qualquer trabalho científico que traga uma análise química comparativa detalhada dos constituintes da casca (epicarpo) e uma comparação com o café (*Coffea arabica*), ambos provenientes do Cerrado Mineiro, região do município de Araguari-MG. Também são encontrados poucos trabalhos sobre a utilização da casca de café com ação herbicida na lavoura cafeeira. Desta forma, este trabalho traz uma comparação entre a atividade alelopática da casca e da borra do café. Esta comparação se deve ao fato de estudos comprovarem uma possível atividade alelopática da casca de café (COSTA *et. al.* 2001; SANTOS *et. al.*, 2001) e da atividade larvicida e inseticida da borra de café (LARANJA, 2003).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo analisar e quantificar os constituintes químicos da casca (epicarpo) do café (*Coffea arabica*, cultivar Mundo Novo), provenientes da região do cerrado mineiro (cidade de Araguari), bem como avaliar o potencial alelopático dos seus compostos bioativos. Para a análise química da casca foi feita a quantificação dos constituintes macromoleculares da bebida e dos extratos em metanol e diclorometano, bem como dos compostos bioativos. Para a atividade alelopática da casca foi realizada a avaliação fitotóxica dos extratos diclorometano em ensaios pré e pós-emergentes de sementes de *Panicum maximum* (capim colonião): germinação, crescimento da raiz e da parte aérea, análise dos metabólitos secundários presentes no extrato em comparação com a borra do mesmo café.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Histórico e aspectos gerais

O café é considerado um dos produtos agrícolas de maior importância para o Brasil, tanto pela receita gerada pela exportação e industrialização, como também pelo número de empregos diretos e indiretos relacionados a este agronegócio. Só no começo do século XIX surgiu como produto economicamente importante para o país, pois o esgotamento do ouro fez renascer as atividades agrícolas, mesmo assim até 1830 o açúcar e o algodão desfavoreciam a plantação de cafezais. Era uma época em que os grandes centros controladores do mercado mundial ainda estavam em Londres e Amsterdã. Foi então que os Estados Unidos, recém independentes, passaram a ser grandes consumidores do produto, preferindo negociar diretamente com quem não fosse colônia nem da Inglaterra nem da Holanda então passando a comprar café brasileiro, o que promoveu um grande estímulo à lavoura (MALAVOLTA, 2000).

Com as experiências holandesas e francesas o cultivo de café foi levado para outras colônias européias. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio de café em países africanos e a sua chegada ao Novo Mundo. Pelas mãos dos colonizadores europeus, o café chegou ao Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico, e às Guianas. Foi por meio das Guianas que chegou ao norte do Brasil. Desta maneira, o segredo dos árabes se espalhou por todos os cantos do mundo (DART; NURSTEN, 1985).

Quanto aos aspectos comerciais, a produção e comercialização de café empregam cerca de 20 milhões de pessoas em todo o mundo e envolve grandes cifras e disputas pelos mercados atuais e futuros, e o seu consumo na forma de bebida e em outras aplicações na culinária aumentam a cada ano (CARVALHO, 1997; ILLY, 2002).

Os primeiros cafezais brasileiros foram originários de uma única espécie, *Coffea arabica* ‘cultivar Arabica’, também conhecido por Typica. A pequena variabilidade genética que existia era devido à constituição genética da planta original ou às mutações que surgiram com o decorrer do tempo (ALVES, 2004).

Por quase um século, o café foi a grande riqueza brasileira, e as divisas geradas pela economia cafeeira aceleraram o desenvolvimento do Brasil e o inseriram nas relações internacionais de comércio. A cultura do café ocupou vales e montanhas, possibilitando o surgimento de cidades e dinamização de importantes centros urbanos por todo o interior do Estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná. Ferrovias foram construídas para permitir o escoamento da produção, substituindo o transporte animal e impulsionando o

comércio inter-regional de outras importantes mercadorias. O café trouxe grandes contingentes de imigrantes, consolidou a expansão da classe média, a diversificação de investimentos e até mesmo intensificou movimentos culturais. A partir de então, o café e o povo brasileiro passam a ser indissociáveis (NEVES, 1974).

A produção de cafês especiais, de modo geral, concentra-se nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Paraná, Rondônia e Bahia, sendo o Estado de Minas Gerais o principal produtor, responsável por cerca de 50% da produção nacional, realçando-se, também, pelos maiores rendimentos da cultura. Minas Gerais vem trabalhando com vistas a aprimorar sua produção com relação à produtividade e à qualidade do café. Os dois principais pólos de produção no estado estão localizados no sul e oeste, em região montanhosa, e no Triângulo Mineiro, em área de cerrado (MARRA *et. al*, 2001).

O Estado de Minas Gerais conta com três grandes regiões cafeeiras: Sul, Zona da Mata (Região de Montanhas) e Cerrado (Figura 1).

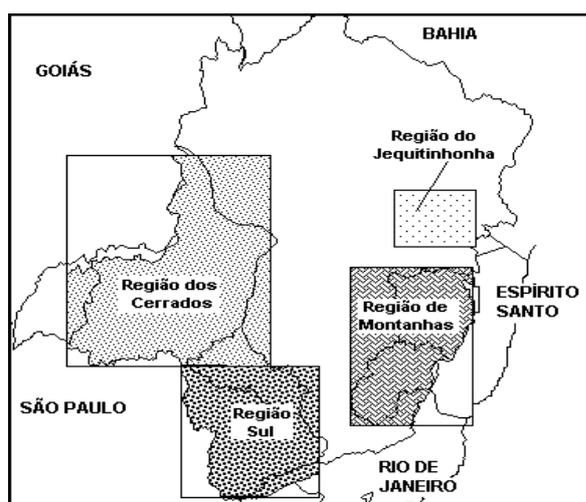


Figura 1. Regiões produtoras de café do Estado de Minas Gerais.

Fonte: ALVES, 2004

O cerrado brasileiro ocupa uma área superior a 200 milhões de hectares (25% do território nacional) e apresenta alto potencial para a produção agropecuária. Dos 204 milhões de hectares, que abrangem os Estados brasileiros de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Bahia, Maranhão, Rondônia, Tocantins, Roraima, Para e Piauí, cerca de 176 milhões, ou seja, 2/3 da área total são considerados aptos para a agricultura. Graças a alguns atributos climáticos favoráveis, é possível o uso intensivo do solo durante todo o ano, na maioria das sub-regiões, desde que se proceda a irrigação durante o período de inverno. Os

solos desta região, no entanto, apresentam limitações naturais, de origem química e, dependendo do manejo, também de natureza física e biológica (KLUTHCOUSKI, 1998, citado por ALVIM *et al.*, 2004).

As regiões Cerrado Mineiro, Sul de Minas e Mogiana Paulista têm se destacado pela especialização na produção de um produto de alta qualidade, estando, estas regiões entre as melhores do mundo em qualidade do produto, o que pode ser creditado ao clima favorável, aliado às técnicas de cultivo e de administração modernas, que favorecem a colheita de um produto diferenciado das outras regiões do país (PIRES; CAMPOS, 2003, citado por ALVIM *et al.*, 2004). O sucesso do café do cerrado mineiro se deve, ao clima perfeitamente definido, com uma estação chuvosa e quente, o que possibilita excelente desenvolvimento dos frutos, e um inverno seco e de temperaturas amenas, que coincide com o período de colheita. Assim poder se obter um café de excelente qualidade e graças a essas condições únicas, o café produzido no Cerrado ganha corpo adocicado, com intenso aroma cujas características que vão do caramelo às frutas secas como nozes, persistente sabor achocolatado na finalização e delicada acidez cítrica (UEJO NETO, 2004).

A cafeicultura brasileira é heterogênea, tanto nos tipos de café como no seu sistema de produção. O tipo conilon é cultivado extensivamente em Rondônia e em pequenas propriedades no Espírito Santo e Zona da Mata Mineira. O café do tipo arábica é cultivado em médias propriedades no sul de Minas, São Paulo e Paraná. No Triângulo Mineiro e no Sudoeste da Bahia, onde a pluviometria é baixa e o regime de chuvas é irregular, o café é cultivado em propriedades de médio e grande porte, com tecnologia mais sofisticada, com necessidade de irrigação, e apresentando maior incidência de pragas (ALVIM *et al.*, 2004).

Os cafés das variedades arábica e conilon diferem consideravelmente em preço, qualidade e aceitabilidade. Os grãos do café arábica são verde-claros e de forma oval, enquanto que o conilon tendem a ser mais arredondados e castanhos. Após a torra e a moagem as espécies não se distinguem visualmente e, como pertencem ao mesmo gênero, possuem poucas diferenças físico-químicas para permitir a detecção e/ou quantificação da adição de café conilon, café de menor valor comercial em relação ao arábica (KEMSLEY *et al.*, 1996).

3.2 Composição química dos grãos de café

O café é composto por mais de 700 componentes, incluindo alcalóides como a cafeína, minerais, ácidos clorogênicos, ácidos alifáticos, lipídios, carboidratos e aminoácidos (SOBOLÍK *et al.*, 2002). O sabor característico do café se deve à presença de teores de vários

constituintes químicos voláteis e não-voláteis, destacando-se dentre eles ácidos, aldeídos, cetonas, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos (FERNANDES *et al.*, 2001). A composição química dos grãos de café é influenciada pela espécie, variedade, local de cultivo, métodos de colheita, armazenamento e outros. Estes fatores são importantes na qualidade da bebida. A espécie *Coffea arabica* apresenta concentrações mais elevadas de carboidratos, lipídios e trigonelina, sendo considerada a de melhor qualidade, enquanto a espécie *Coffea canephora* Pierre (conilon) exibe bebida neutra e maiores teores de fenólicos e cafeína (FERNANDES *et al.*, 2001).

O café possui de 1 a 2,5% de cafeína. A maior parte é formada por diversas outras substâncias que podem ser mais importantes para o organismo humano do que a própria cafeína. O grão de café verde possui uma grande variedade de minerais como potássio, magnésio, cálcio, sódio, ferro, manganês, zinco, cobre entre outros. Possui aminoácidos como alanina, arginina, ácido glutâmico, glicina, histidina, apresenta também lipídios como triglicerídeos e ácidos graxos livres, açúcares como sacarose, glicose, frutose, arabinose, galactose, maltose e polissacarídeos, e em maior quantidade que todos os demais componentes, os ácidos clorogênicos, na proporção de 7 a 10 % (TRUGO, 2003).

Dentre todos os componentes do café, a cafeína é a substância mais estável, ou seja, ela não é destruída pelo processo de torrefação. As demais substâncias como os açúcares, lipídios, ácidos clorogênicos, ou são formadas, ou são destruídas durante o processo de torra. Os ácidos clorogênicos são polifenóis com ação antioxidante que no processo de torra formam quinídeos, os quais possuem um potente efeito antagonista opióide (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

As fibras presentes nos grãos de café são constituídas principalmente por celulose e hemicelulose, componentes da parede celular responsáveis pela sustentação vegetal. As hemiceluloses juntamente com a celulose formam a holocelulose. São os principais polissacarídeos do café, estando sempre associados com a lignina.

Os polifenóis, responsáveis pela adstringência dos frutos, no caso do café, interferem fortemente no seu aroma e sabor do fruto final. De maneira geral, o teor dessas substâncias tende a diminuir com a qualidade do café (NASCIMENTO, 2006).

Os grãos de café verde possuem aproximadamente 10 a 13% de umidade, e de 1,5 a 2,0% de umidade após o processo de torrefação. Além da água, eliminada pelo processo de torrefação, existem outras centenas de substâncias que compõem o aroma do café que são perdidas durante o processo de torrefação (MATIELO, 1991).

O café possui 12% de compostos nitrogenados, compreendendo os aminoácidos comuns e os aminoácidos sulfurados como a cisteína e a metionina, que exercem papel importante na

formação do aroma (MATIELO, 1991). Estudos realizados por PÁDUA *et al.*, (2001), observaram a existência de diferenças significativas nas medidas de polifenóis, pH, acidez titulável, fibra bruta e resíduo mineral fixo, entre as espécies de café arábica e café conilon na forma de grãos crus.

O grão de café é rico em sais minerais presentes entre 3 e 4% no café verde, e de 4 a 5% no café torrado. As cinzas compreendem os elementos como potássio, sódio, cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, alumínio, cobre, flúor, boro, iodo, manganês e zinco (MATIELO, 1991; ENCARNAÇÃO e LIMA, 2003). Os grãos de café possuem vários ácidos orgânicos alifáticos, como os ácidos clorogênicos (4 a 8%) e os ácidos oxálico, málico, acético, tartárico, além de fenóis (taninos e flavonóides) (MATIELO, 1991).

O teor de matéria solúvel em ácido sulfúrico é constituído fundamentalmente por polissacarídeos, mas há uma pequena parte de proteínas nos extrativos. Já o teor de matéria insolúvel é fundamentalmente constituído de lignina e de produtos de condensação de lignina e extrativos fenólicos, conforme foi constatado em estudos com madeiras (BROWNING, 1967).

As espécies principais de café são da variedade arábica e conilon, diferindo em sua composição. A variedade arábica possui 6% de ácidos clorogênicos, 14% de óleos e 1% de cafeína, enquanto que a variedade conilon apresenta 10% de ácidos clorogênicos, 11% de óleos e 2% de cafeína (FRANÇA *et al.*, 2001).

O café arábica possui de 12 a 18% e o café conilon de 9 a 14% de lipídios. A maior parte destes óleos é constituída por ácido palmítico e linoléico (em torno de 80%) (MATIELO, 1991). O perfil de lipídios do café é similar ao dos óleos vegetais comestíveis (VIDAL, 2001). A Tabela 1 apresenta a composição química dos grãos verdes de café.

Tabela 1. Composição química dos grãos verdes de café.

COMPONENTES	TEOR (% BASE SECA)	
	ARABICA	CONILON
Cafeína	0,9 a 1,2	1,6 a 2,7
Trigonelina	1,0 a 1,2	0,6 a 0,75
Cafeol	0,7 a 1,1	-
Ac. Clorogênicos	6,2 a 7,9	7,4 a 11,2
Sacarose e açúcares redutores	5,3 a 9,3	3,7 a 7,1
Aminoácidos livres	0,4 a 2,4	0,8 a 0,9
Polissacarídeos	50,0 a 55,0	43,0 a 54,0

Proteínas	11 a 13,0	11 a 13,0
Lipídeos	12,0 a 18,0	10,0 a 12,0
Ácidos alifáticos	1,5 a 2,0	1,5 a 2,0

Fonte: CLARKE, R. J.; MACRAE, R., 1985.

Os lipídios do café são compostos presentes no óleo do café, notadamente no endosperma, e uma pequena quantidade de gordura localizada em outras camadas do grão. O café arábica brasileiro possui cerca de 20% (base seca) de óleos e 0,25% (base seca) de gorduras. As gorduras são compostas por ácidos graxos saturados e insaturados de C₁₈ ao C₂₄ (45,3%). O principal ácido graxo presente no óleo do café é o linoléico (43,1%), seguido do palmítico (31,1%), esteárico (9,6%) e oléico (9,6%) (CLARKE, R. J.; MACRAE, R., 1985).

A torrefação não os modifica, mais libera os lipídios os mais voláteis: o cafestol e o caveol. Esses dois diterpenos (substâncias semelhantes ao colesterol) são específicos ao café, mas sua quantidade varia. A Tabela 2 mostra os valores dos teores de lipídios em espécies de café arábica e conilon, na forma de grãos crus e torrados.

Tabela 2. Teor de lipídios em grãos de café.

TIPO DE CAFÉ	TEOR DE LIPÍDIOS NOS GRÃOS (% BASE SECA)
Arábica verde	12,0-18,0
Arábica torrado	14,5-20,0
Conilon verde	9,0-13,0
Conilon torrado	11,0-16,0

Fonte: LAGO, 2001.

3.2.1 Cafeína

A cafeína (uma 1, 3, 7 – trimetilxantina, Figura 2) é um alcalóide do grupo das xantinas, sendo a substância estimulante mais usada no mundo - cerca de 80% da população geral faz uso dessa substância diariamente.

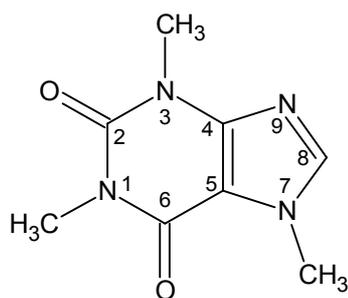


Figura 2. Estrutura da cafeína

Estudos indicam que a cafeína age como um agente alelopático e anti-herbivoria. Também se discute a cafeína como uma molécula armazenadora de nitrogênio e seu possível envolvimento com a resistência de doenças. É bastante solúvel em água quente, não tem cheiro e apresenta sabor amargo (CAMARGO; TOLEDO, 1998).

A cafeína é consumida há milênios, havendo relatos de consumo dessa substância pelos chineses, já no século IV a.C. Nichos de cultivo e consumo de cafeína já existiam na Arábia e na Etiópia há séculos. Os espanhóis e holandeses popularizaram a cafeína na Europa, durante o período de conquistas ultramarinas européias (JAMES, 1991). Atualmente, a cafeína é mundialmente consumida em diferentes formulações, fazendo parte da cultura de muitos países, sendo, vital para algumas economias. A Grã - Bretanha, a Escandinávia e os EUA são os maiores consumidores de cafeína na forma de medicamentos, bebidas energéticas, entre outros (STRAIN; GRIFFITHS, 2000; JAMES, 1991).

A quantidade de cafeína varia de uma espécie para outra ou mesmo dentro de uma espécie, mas geralmente, o café conilon apresenta uma concentração maior de cafeína do que o café arábica (DE MARIA; MOREIRA., 2007). A cafeína está presente em quantidades variáveis nas espécies de café, podendo-se observar no café arábica valores compreendidos entre 1,0 a 1,2% e no café conilon em torno de 1,5 a 2,5% (SCHOLZ *et al.*, 2001). A cafeína é o componente do café mais estudado e conhecido até o momento, pois é o principal responsável pelas propriedades estimulantes que deram popularidade à bebida. No café verde, a cafeína encontra-se combinada na forma de clorogenato de cafeína e potássio (ENCARNAÇÃO; LIMA, 2003).

A presença de grãos imaturos e de grãos defeituosos (resultantes do processo de colheita, secagem e processamento) altera significativamente a composição química dos grãos de café e, conseqüentemente, a quantidade de cafeína e a qualidade da bebida (SCHOLZ *et al.*, 2001).

3.2.2 Trigonelina

A trigonelina é uma N-metil betaína (Figura 3), importante para o sabor ácido e para o aroma do café. A trigonelina tem ação sobre os hepatócitos (aumentando seu metabolismo), a produção de bile, e na redução da mortalidade celular em modelos de hepatite química por tetracloreto de carbono. A trigonelina também pode impedir o desenvolvimento de placas bacterianas e a formação de cáries, através de formações de barreiras protetoras e na redução da colonização do *Streptococcus mutans* na superfície dentária. Desta forma, poderia ser eficaz na prevenção da queda de dentes induzida pelo *Streptococcus mutans* (MOREIRA *et al.*, 1999).

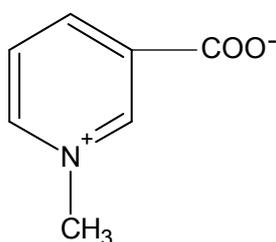


Figura 3. Estrutura da trigonelina

Este alcalóide contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra. Dentre esses produtos estão as piridinas, o N-metilpirrol e a vitamina B3 (niacina). A trigonelina é encontrada na concentração de 1% no café arábica cru. Estudos mostram que variedades de cafés com concentrações mais elevadas destes compostos são potencialmente mais aromáticos do que aqueles que apresentam concentrações mais baixas (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

3.2.3 Ácidos clorogênicos

Os ácidos clorogênicos são um conjunto de compostos fenólicos e seus isômeros, formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com um dos seguintes derivados do ácido cinâmico: o ácido cafeico, o ferúlico, ou o *p*-cumárico (Figura 4). Os principais grupos de isômeros de ácidos clorogênicos encontrados no café são os ácidos cafeoilquínicos, os dicafeoilquínicos e os ácidos feruloilquínicos (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

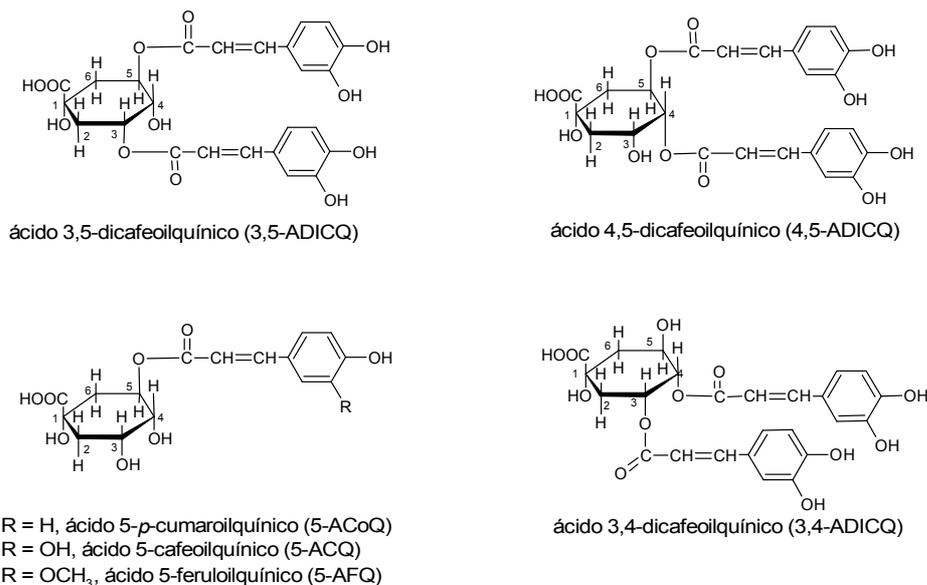


Figura 4. Estrutura dos ácidos clorogênicos

O emprego em altas temperaturas (220 °C por 12 min) na torra do café diminui as concentrações dos ácidos clorogênicos e dos compostos antioxidantes presentes nos grãos (Reações de Maillard) (CLARKE, 1985). Nutricionistas pesquisaram uma torrefação mais branda para preservar os antioxidantes, essenciais na redução de risco de doenças crônicas não transmissíveis, como as doenças de Parkinson e de Alzheimer (LEME, 2007).

A variação de cor durante a torra dos grãos verdes de café, passando de verde para amarelo, depois marrom e então preto, resulta da diminuição da concentração de ácidos clorogênicos totais, ou mesmo da relação entre as concentrações de pelo menos dois deles (SALVA E LIMA, 2007).

Resultados de estudos têm revelado que o amargor, a adstringência e o gosto de mofo da bebida de café se devem ao nível de concentração de ácidos clorogênicos e das proporções deles se encontram no café cru. Cafés no estágio de maturação adequado na colheita contêm menos ácidos clorogênicos e proporcionam bebidas menos adstringentes, com sabor mais característico de café (SALVA E LIMA, 2007).

3.2.4 Compostos voláteis

O aroma do café é formado por uma mistura extremamente complexa de compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes. Dessa maneira, a contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada (TRUGO; MOREIRA, 2000). Os compostos voláteis são formados durante a etapa de

torrefação por diversas reações de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio com um grupamento amino de um aminoácido). O café processado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida (aproximadamente mil compostos já identificados) (TRUGO; MOREIRA, 2000).

Os compostos heterocíclicos estão entre os compostos voláteis que mais têm merecido a atenção dos especialistas. Vários compostos heterocíclicos (Figura 5) foram identificados no café torrado. Alguns destes têm impacto positivo no aroma do café. Já outros compostos, por exemplo, o 2-hidroxi-metil-furano, está associado ao amargor e ao odor de queimado, identificado no café submetido à torrefação drástica (TRUGO; MOREIRA, 2000).

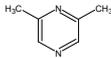
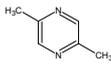
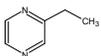
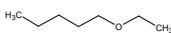
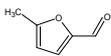
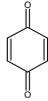
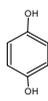
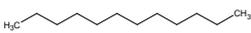
Estrutura	Nome	Estrutura	Nome
	Piridina		2,6-dimetil-pirazina
	3-metil-2-pentanona		2,5-dimetil-pirazina
	Pirrol		2-etil-pirazina
	Etoxi-pentano		5-metil-furfural
	5-metil-2(5H)-furanona		Quinona
	2-metil-pirazina		Hidroquinona
	Furfural		Dodecano
	Álcool furfúrico		

Figura 5. Estruturas de alguns compostos heterocíclicos encontrados no café torrado.

Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2002.

3.3 Qualidade da bebida

As pesquisas relacionadas ao café têm mostrado a existência de diferenças quanto à qualidade da bebida e a composição química dos grãos, geralmente entre as espécies de cafés arábica e conilon. As indústrias elaboram seus “blends” (misturas de diversas espécies de café para uma qualidade do produto final) a partir da misturas dos cafés arábica e conilon (PÁDUA *et al.*, 2001). O café conilon pode ser usado na composição dos “blends” de cafés com a função

de influenciar no “corpo” da bebida final (CLARKE; MACRAE, 1985). A característica sensorial “corpo” é definida como a sensação tátil de oleosidade e de viscosidade na boca e por sua vez a sensação de produto encorpado é característica de bebidas fortes e concentradas, como a do chocolate, produzindo uma sensação agradável (MORI *et al.*, 1999).

A qualidade da bebida acha-se estreitamente relacionada aos diversos constituintes físico-químicos, responsáveis pelo sabor e aroma característicos. Dentre os compostos químicos vale ressaltar os açúcares, os ácidos, compostos fenólicos, cafeína, compostos voláteis, lipídios, proteínas e algumas enzimas cuja presença e teores conferem ao café sabor e aroma peculiar (PINTO *et al.*, 2001). A altitude do local de cultivo pode retardar a maturação dos grãos, favorecendo assim um aumento do índice de acidez e dos açúcares presentes nos grãos de café (MASSON *et al.*, 1984, SCHOLZ *et al.*, 2001).

3.4 Perda de qualidade do café torrado e moído

O grau de torrefação causa importantes mudanças químicas que afetam as propriedades organolépticas da bebida do café. Com o aumento do grau de torrefação, a bebida apresenta um notável acréscimo na acidez. A coloração dos grãos muda durante a torrefação ao mesmo tempo em que ocorre a perda de massa e surge o aroma de café torrado (DA PORTO *et al.*, 1999). O grau de torrefação pode ser acompanhado pela coloração dos grãos e/ou perda de massa e pelo aroma e sabor desenvolvidos através das mudanças químicas de certos componentes (MENDES *et al.*, 2001). A coloração dos grãos pode ser medida através da reflectância difusa (UV-vis), ou apenas por inspeção visual (DUTRA *et al.*, 2001).

A torrefação às altas temperaturas traz a desvantagem de tornar o grão mais quebradiço, isto ocorre devido à destruição nas paredes das células dos grãos torrados enfraquecendo a sua resistência estrutural (MASSON *et al.*, 1984).

A quantidade de ácidos carboxílicos do café torrado depende da variedade e espécie de café, que decresce com a torrefação e também com métodos aplicados. A torrefação aumenta a porcentagem dos ácidos voláteis, principalmente com degradação dos carboidratos. A concentração dos ácidos voláteis chega ao máximo com a torrefação média, decresce com o aumento da torrefação, devido a sua volatilização (CLARK; MACRAE, 1985). Os principais ácidos presentes no café são o acético e o fórmico, os quais são gerados após a pirólise dos carboidratos. Estes compostos contribuem decisivamente para os altos valores de acidez da bebida (VIDAL, 2001).

O conjunto das transformações que ocorrem na torrefação torna o café higroscópico e susceptível à oxidação e por esse motivo, devem ser tomados cuidados especiais no acondicionamento e na estocagem do produto. O aumento no teor de umidade do café torrado dificulta a moagem e acarreta sensível perda de aroma. A partir de concentrações superiores a 10% de água na superfície do grão torrado pode ocorrer o desenvolvimento de microrganismos (CABRAL; FERNANDES, 1982).

Durante a torrefação, há uma perda de massa dos grãos, que varia de 14% para torrefação suave e 20% para torrefação escura. O teor de umidade varia de 11 a 12% para os grãos verdes e de 2,4 a 4,0% para os grãos torrados (FRANÇA *et al.*, 2002).

O dióxido de carbono é o gás produzido em maior quantidade durante a torrefação, correspondendo a 87% dos gases produzidos. A quantidade de dióxido de carbono depende do tipo de café e das condições utilizadas para a torrefação. O dióxido de carbono é formado como o resultado de diversas reações, incluindo a degradação de Strecker, a pirólise dos açúcares e as reações de Maillard (ANDERSON *et al.*, 2003). Os carboidratos constituem cerca de 50 a 60% do peso do café verde e durante o processo de torrefação, eles estão sujeitos a diversas modificações que dependem da severidade do processo empregado na torrefação (SABBAGH; YOKOMIZO, 1976).

O nível de proteínas no café está entre 10 e 13% e a torrefação desnatura e insolubiliza a maior parte destas proteínas causando uma pequena perda em seu conteúdo (VIDAL, 2001). O sabor e o aroma do café torrado são em grande parte também caracterizados pelos produtos da quebra e interação dos aminoácidos derivados destas proteínas. As análises dos aminoácidos presentes após a hidrólise ácida no café verde evidenciaram um decréscimo acentuado no teor de arginina, cisteína, lisina, serina e treonina após a torrefação (FRANÇA *et al.*, 2001).

Os ácidos clorogênicos são uma classe de compostos susceptíveis à decomposição durante a torrefação, pela qual a maior parte deles degradada, originando os compostos aromáticos. Os compostos polifenólicos gerados são altamente reativos e participam da produção do material polimérico marrom encontrado no café torrado (VIDAL, 2001).

A hidrólise dos trigliceróis durante a torrefação leva a produção de ácidos graxos livres e após uma reação de oxidação contribuem para a característica de ranço do café, enquanto aqueles de cadeia longa contribuem para um paladar semelhante ao de sabão (VIDAL, 2001).

Não existem mudanças significativas dos minerais presentes durante a torrefação e a maioria dos elementos é extraída durante o preparo da bebida doméstica e/ou por extração comercial (PINTO *et al.*, 2000).

Os lipídios são pouco afetados pela torrefação, mantendo o percentual em matéria seca permanece praticamente inalterado. Um aumento no seu teor é observado em função da degradação de outros compostos como as proteínas e os polissacarídeos (VIDAL, 2001).

A maior parte dos carboidratos poliméricos, lipídios, cafeína e sais inorgânicos permanecem após o processo de torrefação (VIDAL, 2001). Dados relativos à cafeína no grão verde e torrado indicam que a perda de massa ocorre provavelmente mais por sublimação do que por decomposição térmica (FRANÇA *et al.*, 2001).

O processo de torrefação é adequado quando a temperatura dos grãos atinge cerca de 200°C. Quanto maior a temperatura de torrefação, maior a diminuição no conteúdo de terpenos livres e cerca de 80% do conteúdo inicial destes compostos é perdida neste processo (VIDAL, 2001).

O café torrado envelhece de cinco a dez vezes mais rápido que o café verde e a quantidade dos compostos voláteis do café moído variam mais rapidamente que nos grãos, mesmo hermeticamente fechados. A temperatura de armazenamento é de grande importância para manter a qualidade do produto (KALLIO *et al.*, 1990).

Observou-se, em alguns estudos envolvendo a qualidade do café, que a secagem, quando mal conduzida, compromete a qualidade do produto principalmente quando ele passa a ser armazenado por longos períodos, provocando o decréscimo da qualidade da bebida (BARTHOLO e GUIMARÃES, 1997; LEITE *et al.*, 1998; SILVA *et al.*, 2001;).

Wajda e Walczyk (1978) e Vidal (2001) estudando a presença dos ácidos graxos (AG) em café durante o armazenamento, quando observado o seu comportamento ao longo do armazenamento, e que apresentaram uma maior quantidade com o aumento do tempo de armazenagem e, também, que a condição de armazenamento com temperaturas e umidades mais elevadas provoca maior deterioração da qualidade do café que sempre que o período de armazenagem do café aumenta, pior é a qualidade do produto e maior a acidez do óleo.

De acordo com KOELSCH *et al.*, (1991); HASENHUETTL, (1992); LINDLEY, (1998) após a degradação microbiológica, a oxidação de compostos que levam à rancidez é a segunda maior causa de deterioração de alimentos. O envelhecimento do café torrado e moído é um fenômeno resultante de uma série de reações de degradação que ainda não estão completamente esclarecidas (NICOLI *et al.*, 1993), visto que um grande número de fatores interage, causando o envelhecimento do produto (ZANONI; PAGLIARINI, 1992).

O envelhecimento do café foi associado, por diferentes autores, a diversas mudanças químicas na composição da fração de compostos voláteis do produto. Alguns voláteis como furanos, tiofenos e hidrocarbonetos alifáticos diminuem sua concentração com o tempo devido

a reações de oxidação, enquanto que outro grupo de compostos voláteis aumenta a concentração com o tempo, possivelmente por serem produtos resultantes de outras reações (CHÁFER *et al.*, 1998).

Neste sentido, a perda dos compostos voláteis descrita em literatura permite prever um comportamento similar para os ácidos voláteis. Alguns autores observaram um aumento da acidez durante o armazenamento do café, o qual pode estar relacionado à distinta aeração das embalagens e a perda de compostos voláteis tais como aldeídos capazes de converter-se em ácidos por reações de oxidação em contato com o oxigênio atmosférico (CHÁFER *et al.*, 1998).

Uma das principais reações de envelhecimento do café que ocorre no armazenamento é a oxidação dos lipídios, o que causa importantes modificações no sabor e odor, levando a perda de qualidade do produto (CHÁFER *et al.*, 1998). Em estudos realizados por PÁDUA *et al.* (2002) com espécies de café arábica e conilon em torrefação média escura e armazenada a 25°C, os autores constataram através de avaliação sensorial que o café adquiria um sabor de “ranço” após 60 dias de armazenamento provavelmente causado pelas reações de oxidação, provavelmente devido a algum tipo de rancificação do produto causado pelas reações de oxidação. Segundo ALVES *et al.*, 2000 durante o armazenamento do café torrado e moído existe uma redução do percentual de oxigênio que provavelmente é devido às reações de oxidação e ocorre em torno de 21 a 42 dias de armazenamento e depende do teor de oxigênio residual no produto.

A velocidade da reação de degradação do café depende principalmente da temperatura de estocagem, do teor de umidade, do grau de torrefação e do tratamento dado ao produto antes do acondicionamento (ANJOS *et al.*, 1999). O café, entretanto, pode ser considerado um produto de “vida-de-prateleira” longa se alguns cuidados forem tomados nas etapas de processamento, principalmente na torrefação, na moagem, no acondicionamento e na distribuição final (ANJOS *et al.*, 1999). A oxidação do café inicia-se nos grãos crus e reflete-se nas características do produto final. Devendo ser levado em consideração também o tempo de exposição do produto após a abertura da embalagem durante a sua utilização a nível doméstico (NICOLI *et al.*, 1993).

A moagem é outro fator determinante para a preservação da qualidade do café, pois com a ruptura das células ocorre a exposição do conteúdo celular às diversidades do ambiente de armazenamento, favorecendo dessa maneira a ocorrência das reações químicas. O café torrado e moído, em estágios mais avançados de deterioração, adquire um odor de tabaco, com perda total do seu aroma característico (PÁDUA *et al.*, 2002).

O teor de umidade do café determina a intensidade com a qual os fenômenos de deterioração são produzidos. Assim, um dos poucos parâmetros qualitativos indicados pela legislação é o teor máximo de água, em café torrado e moído, de 5% (PÁDUA *et al.*, 2002). O café torrado e moído geralmente tem um teor de umidade em torno de 3%, configurando-se em um produto, bem higroscópico e particularmente sensível à umidade, na medida em que esta facilita a deterioração do aroma que lhe é característico. Foi demonstrado através de isotermas de adsorção que a 6,2% de umidade inicia-se o processo de aglomeração do produto, e a 6,5% de umidade o café torrado e moído se deteriora rapidamente (ANJOS *et al.*, 1999).

A acidez total da bebida do café é uma das características que tem sido utilizada para avaliar a sua qualidade (VAN DER STEGEN; VAN DUIJN, 1987). Em estudos realizados, foi observado um aumento da acidez com a diminuição da qualidade do café, pois torna a bebida com o sabor não tão palatável (PÁDUA *et al.*, 2001). A alteração da acidez em café torrado e moído depende do tempo de contato deste com o oxigênio (ZANONI; PAGLIARINI, 1992) e pode ser usado como um indicador de validade do produto. A determinação da acidez total da bebida é simples e não há a necessidade de aparatos analíticos sofisticados (BAESSO *et al.*, 1990). O ácido cítrico e o ácido acético contribuem para o valor da acidez titulável no extrato do café.

A variedade e a origem dos grãos de café, as condições de armazenamento bem como os processos de torrefação são controladas tanto pelos produtores como fabricantes. A maior parte das alterações químicas que ocorrem após o processo de torrefação devem ser consideradas como insatisfatórias, e os fatores críticos na prevenção da rancidez do café são a temperatura de armazenamento, a estocagem, a penetração do oxigênio e a perda dos compostos voláteis através da difusão (KALLIO *et al.*, 1990).

Para prolongar a vida-de-prateleira deste produto, têm sido desenvolvidos e utilizados diversos sistemas de embalagens como embalagens laminadas com altas barreiras cujo objetivo é de aumentar a vida útil do produto. De acordo com o grau de proteção oferecido por estas, tem-se a diminuição da perda de compostos voláteis e a oxidação do café (ANJOS *et al.*, 1999). A taxa de oxidação medida a 30°C pode ser o dobro da taxa de oxidação medida a 20°C. No que diz respeito à luz, tem-se que a foto oxidação também pode causar alterações nos produtos induzindo a formação de novos sabores, provenientes das reações de oxidação das proteínas, aminoácidos e lipídios (ADELL, 1995).

A inexistência de padrões para a averiguação das condições ideais de armazenamento do café torrado e moído dificulta o controle de qualidade dos cafés e torna possível a

permanência deste produto num período maior de exposição para a venda (PÁDUA *et al.*, 2002).

3.5 Atividade antioxidante

O conceito de alimento funcional é aquele que, quando consumido regularmente, atua na prevenção de doenças e melhorando a capacidade física e mental dos indivíduos. As definições do alimento funcional são baseadas essencialmente na habilidade dos alimentos de realçar a qualidade de vida tanto no desempenho físico como mental e, em relação ao café, é bastante conhecido o efeito psicoativo exercido pela sua bebida sobre o sistema nervoso central. Recentemente, a bebida do café passou a ser considerada uma bebida funcional por diversos pesquisadores (DOREA; DA COSTA, 2005). Inúmeros estudos têm sugerido que dietas ricas em vegetais e frutas podem reduzir os riscos de incidência de muitas doenças crônicas tais como câncer, diabetes e doenças cardiovasculares (DOREA; DA COSTA, 2005).

Este benefício ocorre porque esses compostos são capazes de atuar como moduladores dos processos metabólicos, prevenindo o surgimento precoce de doenças degenerativas. Pesquisas mostram que o café, além da cafeína, apresenta muitos outros compostos bioativos como a niacina, sais minerais, vitamina B-3, os ácidos clorogênicos, quinídeos (formados na torra do café a partir dos ácidos clorogênicos) e centenas de outros, muitos de natureza volátil, que precisam de mais estudos (HIGDON; FREI, 2006). Muitas pesquisas mostram que o consumo de café pode ajudar amenizar diversas doenças neurológicas crônicas como Mal de Parkinson e Alzheimer, doenças de origem metabólicas como doença no fígado (cirrose e carcinoma hepatocelular), diabetes do tipo 2 e doenças cardiovasculares (ANDERSEN, 2006; DE LAU; BRETELER, 2006; HIGDON; FREI, 2006; PEREIRA *et al.*, 2006). Johnson *et al.* 2002 sugerem que pode haver um efeito positivo do consumo de café na velocidade de raciocínio nas pessoas idosas e o trabalho de KAWACHI *et al.* (1996) mostra que há uma relação inversa entre o consumo de café e risco de suicídios.

Por possuir substâncias bioativas, o café possui atividade antioxidante (ANESE; NICOLI, 2003; YEN, 2005). Esta atividade está relacionada pela presença de cafeína, trigonelina, ácido cafeico (produtos da reação de Maillard), de compostos voláteis e de compostos polifenólicos, cujos principais representantes são os ácidos clorogênicos (ACG) e flavonóides (HASLAM, 1989). Segundo NEBESNY e BUDRYN (2003), os ácidos clorogênicos figuram entre os principais constituintes fenólicos responsáveis pela ação antioxidante dos cafés.

Entre os métodos utilizados para a determinação da atividade antioxidante de compostos orgânicos, encontra-se o método espectrofotométrico baseado na redução do radical estável DPPH[•] (radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazila, Figura 6).

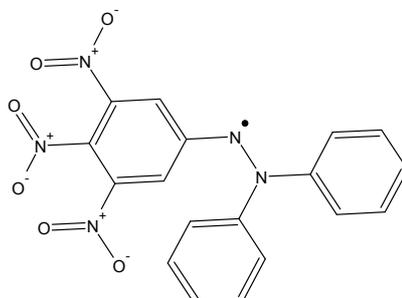
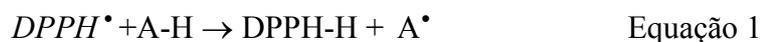


Figura 6. Estrutura do radical estável DPPH[•]

A conversão do radical DPPH[•] em DPPH-H resulta no declínio relativamente rápido da absorvância a 515 nm (BRAND - WILLIAMS *et al.*, 1995). Na Equação 1, a espécie DPPH[•] é reduzida pelos constituintes antioxidantes presentes nos cafês (AH). Os radicais A[•] gerados reagem de várias formas, resultando em novos compostos (MORAIS *et al.*, 2008).



3.6 Casca do café

A casca de café é obtida na limpeza do café em coco, composta de epicarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem) e endocarpo (pergaminho). A polpa é o resíduo da despolpa úmida do café cereja, composta de epicarpo e parte do mesocarpo (MATIELLO, 1991). As diferenças básicas entre esses materiais são de que a casca é obtida seca e contém o pergaminho, enquanto a polpa é úmida e não possui o pergaminho, pois este fica envolto no grão de café como forma de proteção. O pergaminho representa 28,7 a 38,8% da casca; dependendo da variedade, é o componente fibroso com valores de fibra em detergente neutro (FDN) fibra em detergente ácido (FDA) que variam de 75,7 a 89,3%, e 62,3 a 80,8%, respectivamente, conforme a variedade (TEIXEIRA, 1999). Verifica-se que a grande maioria das pesquisas realizadas com resíduos do café foi feita com a polpa e, em menor número, com a casquinha ou com o pergaminho (FILHO *et al.*, 2000). A Figura 7 apresenta o processamento do café verde por via seca e via úmida.

No processamento por via seca dos grãos de café maduros e colhidos, a secagem é feita de modo natural em terreiros, ou artificial (VIDAL, 2001).

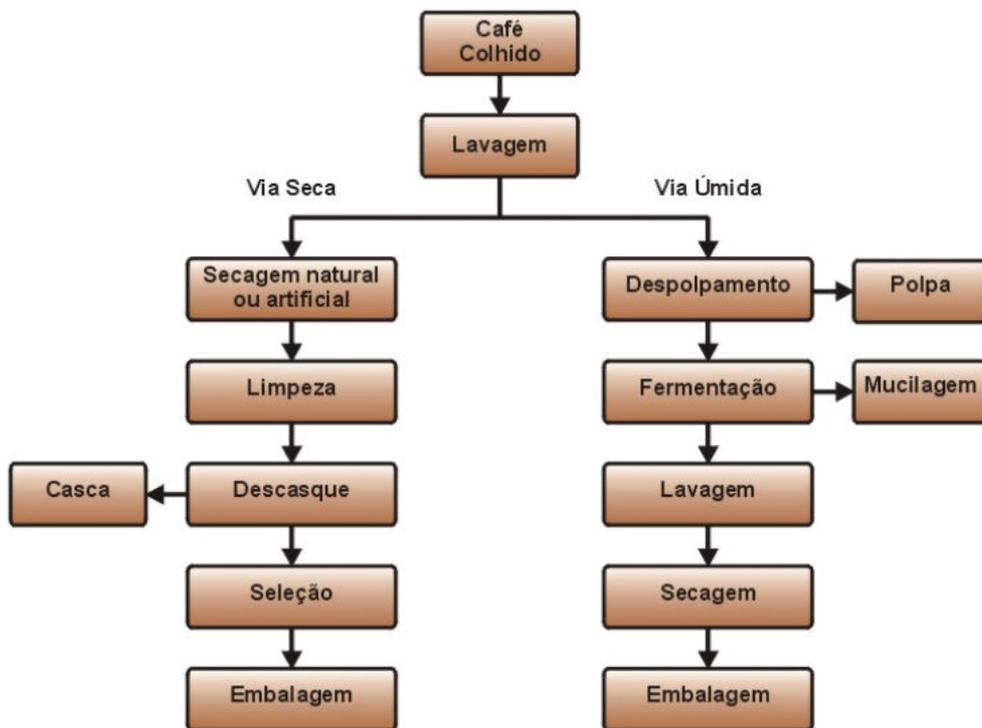


Figura 7. Esquema adaptado das vias de tratamento dos grãos de café verde.

Fonte: CLARKE; MACRAE, 1985.

A Figura 8 mostra a casca de café obtida após o descascamento dos grãos de café em coco, separada em casca, polpa ou mucilagem e pergaminho.



Figura 8. Casca de café.

Fonte: <http://www.florestasite.com.br/caf%C3%A9demo.htm>.

Acessado: 23 de janeiro de 2009.

A Figura 9 mostra os grãos de café obtidos do despulpamento ou descascamento do café colhido no estágio cereja, que em seguida é secado ao sol em terreiros. Através deste processo, a mucilagem, uma polpa que reveste os grãos de café, é absorvida, dando ao produto final um sabor balanceado, semelhante ao café natural.



Figura 9. Grãos de café crus e secos prontos para comercialização.

Fonte: <http://araguari.olx.com.br/cafe-iiid-17963974#pics>.

Acessado em: 26 de janeiro de 2009.

3.7 Utilização da casca do café

A cafeicultura dá origem a um volume elevado de resíduos, principalmente a casca de café, cuja utilização tem sido objeto de estudos (VEGRO; CARVALHO, 1994). No Brasil, a forma mais comum de tratamento dos grãos de café é por via seca, em que o fruto é seco na sua forma integral, resultando em resíduos formados por casca e pergaminho, dando um rendimento de 50% do peso colhido.

Na cadeia produtiva do café, além dos grãos de classificação padrão para o consumo da bebida que são mais apreciados e que são selecionados a partir de grãos de ótima qualidade, os fragmentos (casca, polpa, pergaminho, e outros) (Figura 10) não são descartados pelos produtores e, sim, muito procurados pelas torrefadoras para adulterações.



Figura 10. Palha (a) e casca (b) de café empregada por empresas fraudadoras de café comercializado na forma torrado e moído.

Fonte: <http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://Coffeatraveler.net/>.

Acessado em: janeiro de 2009.

Na busca por uma matéria-prima de baixo valor, a principal opção é o emprego de cascas de café, usualmente denominadas “palhas de Café”. Devido à presença residual de açúcares da polpa, geralmente as cascas denominadas “melosas” acabam conferindo sabor adocicado à bebida, compondo o “blend”, se é que assim poderíamos chamar essa mistura, com os grãos quebrados, fermentados e pedaços de paus, por exemplo. Esse tipo de fraude é mais comum em cidades do interior, pois além da fiscalização menos intensiva, há a cultura de se beber “cafezinho amargo e bem preto”, resultado de uma torra muito profunda de um “blend” com grãos deteriorados. O acréscimo destes fragmentos quando torrados permite a redução de custos dos cafés vendidos no mercado interno e são, por isso, usados rotineiramente na composição de cafés que tomamos no dia-a-dia, comprometendo a qualidade da bebida (SANTOS, 2009).

A deterioração da qualidade do café somente foi revertida depois de uma ação coletiva implementada em 1989 pela Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC) por meio de uma auto-regulamentação conhecida como “Selo de Pureza ABIC” (SAES; FARINA, 1999). O Selo teve o importante papel de excluir as empresas fraudadoras, produtoras do café “melhorado”, e é percebido de modo significativo, conforme foi verificado em pesquisas com o consumidor final (SAES; FARINA, 1999).

Já a crescente preocupação com os problemas ambientais tem levado a um aumento do interesse sobre a destinação desses resíduos (Figura 11) gerados no processamento agroindustrial do café (VILELA *et al.*, 2001).



Figura 11. Resíduos (cascas) da cultura do café.

Fonte: <http://images.google.com.br/>. Acessado em: 26 de janeiro de 2009.

A casca de café também pode ser utilizada como cobertura morta, depositada sem e com incorporação nas entrelinhas na lavoura de café em produção para controlar as plantas daninhas. Embora se saiba que a disponibilidade do produto e a inexistência de critérios na aplicação sejam limitações, pesquisas têm revelado registros de potencialidade alelopáticas nessa casca (ALMEIDA, 1991a; KITO *et al.*, 1995; MEDEIROS, 1989; ARAUJO *et al.*, 1993), porém existe a necessidade de maiores conhecimentos na determinação da especificidade desse potencial, mediante estudos dos efeitos do seu manejo sobre as espécies infestantes.

No Brasil há poucas pesquisas com a casca de café para produção de ração animal (VILELA, 2001). Ao utilizar a casca ou a palha em substituição ao milho em níveis de 10 a 30% na ração de novilhos de engorda, LEDGER e TILLMAN, 1974 comprovaram que, com até 20% de substituição ao volumoso (cana-de-açúcar e capim elefante), não houve efeito sobre o consumo de matéria seca, nem variação média de peso e ou conversão alimentar. Níveis de substituição semelhantes também foram verificados por BARCELOS *et al.* (1997a e 1997b) na ração de novilhos em terminação, e observaram que a ração com 40% de substituição provocou menor ganho de peso, mas, em contrapartida, mostrou-se economicamente mais viável. Utilizaram novilhos mestiços holandês-zebu em experimento para avaliar diferentes relações de volumoso: concentrado e observaram que, para o concentrado contendo 40% de casca de café, deve-se utilizar a relação 60:40 ou 70:30 de volumoso:concentrado. Observa-se, portanto, que a casca do café tem seu uso limitado no enriquecimento de ração animal (DUNFORD, 2002, citado por OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Recentes pesquisas também têm apontado para a utilização da casca do café na substituição do carvão vegetal, bem como na preparação do carvão ativado (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

3.8 Composição química da casca do café

A massa seca do grão de café no seu estágio cereja, com base na matéria seca, pode ser dividido nas porções: 29% de polpa, 12% de pergaminho, 5% de mucilagem e 54% de grão (BRESSANI *et al.*, 1972). Há poucos dados a respeito da composição química da casca do café na literatura. CAIELLI (1984) cita que a composição química da casca e da polpa de café é semelhante, apesar de a casca apresentar maior porcentagem de matéria seca, o que favorece o tempo de estocagem e armazenamento (VILELA *et al.*, 2001).

Além disto, a composição centesimal de seus constituintes pode variar com o processamento e eficiência, variedade do cultivar, e das condições de cultivo (SOCCOL *et al.*, 2000). Na Tabela 3 serão apresentadas médias de teores de nutrientes mínimos e máximos encontrados em estudos já realizados.

Tabela 3. Composição química da casca crua do café arábica.

Componentes	Casca (%)
Matéria Seca (MS)	84,2- 92,8 ^a
Proteína Bruta (PB)	7,25 -11,7 ^a ; 6,8 ^b
Fibra Bruta (FB)	17,7- 21,0; 31,86 ^b
Extrato etéreo (EE)	1,4 – 6,0 ^a
Extrato não nitrogenado	43,0-44,0 ^a
Celulose	14,7 – 42,0 ^a
Cálcio	0,03 – 0,5 ^a
Fósforo	0,03 – 0,16 ^a
Matéria mineral (MM)	6,5 – 7,8 ^a
Cafeína	0,48 – 1,31 ^a ; 1,2 ^b
Taninos	1,31 – 2,97 ^a ; 9,3 ^b
Lignina	9,3 – 13,56 ^a
Hemicelulose	4,3 – 15,37 ^a
Lipídios	1,5 ^b
Cinzas	6,03 ^b
Açúcares totais	26,5 ^b

Fonte: ^a LEITÃO *et al.*, 2005; ^b SOCCOL *et al.*, 2000.

Na literatura há poucos dados a respeito do teor de holocelulose na casca do café. BARCELOS *et al.* (1997b) quantificou o teor de matéria seca, celulose e hemicelulose na casca e na polpa desidratada das cultivares de café Catuaí, Rubi e Mundo Novo, armazenadas em diferentes períodos (Tabela 4).

Tabela 4. Teores médios de massa seca (MS), celulose e hemicelulose da casca crua e polpa desidratada de três cultivares de café arábica.

CULTIVAR	Matéria Seca(MS)		Celulose (%MS)		Hemicelulose (%MS)	
	CASCA	POLPA	CASCA	POLPA	CASCA	POLPA
CATUAI	88,44	88,69	37,92	36,77	24,64	23,45
RUBI	88,23	88,56	37,16	36,87	24,60	23,01
MUNDO NOVO	88,46	88,45	36,70	36,39	25,71	24,42
MÉDIA	88,37	88,57	37,26	36,68	24,98	23,63

Fonte: BARCELOS, 1997b.

Os valores de celulose e de hemicelulose foram respectivamente, inferiores e superiores aos obtidos por FURUSHO, 1995 (42,0 e 15,3%), independentemente da cultivar, e dentro dos limites encontrados na literatura para a casca e polpa desidratada, os quais são de 14,7 a 42,0% para a celulose, e de 4,3 a 15,3% para hemicelulose (FILHO, 1998).

VILELA *et al* (2001) quantificaram o teor de matéria seca, proteína seca (PB), fibra detergente em ácido (FDA), fibra detergente neutro (FDN) em três cascas melosas (cultivar Catuaí, Rubi e Mundo Novo). A casca que apresentou melhor relação de proteína bruta, fibra em detergente neutro, e fibra em detergente ácido foi a casca oriunda do cultivar Mundo Novo.

3.9 Alelopatia e metabólitos secundários

Do ponto de vista da Ecologia Vegetal, a alelopatia pode ser definida como um processo pelo qual produtos do metabolismo secundário de um determinado vegetal são liberados, impedindo a germinação e/ou desenvolvimento de outras plantas relativamente próximas (KUITERS *et al.*, 1986). RICE (1984) definiu o termo alelopatia como o efeito prejudicial e/ou benéfico entre plantas através de interações químicas, incluindo os microrganismos. A intensidade de liberação no meio de tais substâncias químicas está geralmente subordinada às condições ambientais do momento em que o processo de liberação ocorre por degradação,

seguido de lixiviação (ALMEIDA, 1991a). Por sua vez, a expressão da ação alelopática é marcada pela especificidade da composição bioquímica e das características biológicas pertinente às espécies doadoras e receptoras, que promovem a ocorrência dessa interação.

Os aleloquímicos de plantas são liberados no ambiente através das raízes, tronco e folhas ou na decomposição do material vegetal. Atualmente tem aumentado o interesse na exploração da alelopatia como uma alternativa estratégica para o controle de ervas daninha, e também de insetos e doenças. Ervas daninhas podem ser controladas pelo crescimento de plantas capazes de exudar aleloquímicos ou pela incorporação de resíduos de plantas com alto teor de aleloquímicos no solo (ALVES *et al.*, 2003).

A alelopatia estuda efeitos de metabólitos liberados pelos vegetais sobre o crescimento e desenvolvimento de outras plantas, liberados a partir das folhas, raízes e pela decomposição dos restos vegetais. É diferente de competição, pois a competição consiste na disputa por recursos limitados como luz, água e nutrientes, enquanto a alelopatia trata-se de um efeito tóxico de substâncias produzidas por outras plantas (SEVERINO *et al.*, 2006). A incorporação de substâncias com atividade alelopática na agricultura pode reduzir o uso de herbicidas sintéticos e fungicidas sem danos ao meio ambiente (CHOU, 1999).

A alelopatia pode se tornar, portanto, importante fator de manejo de pastagens pelo uso de plantas que exercem controle sobre determinadas espécies indesejáveis. É possível também usar espécies de gramíneas e leguminosas alelopáticas entre si. Os resultados são pastagens mais equilibradas, com reflexos positivos em produtividade e longevidade (RESENDE *et al.*, 2003).

3.9.1 Aleloquímicos

Os compostos químicos que possuem atividade alelopática são produtos do metabolismo secundário produzido pelas plantas, chamados de aleloquímicos, substâncias alelopáticas, fitotoxinas ou apenas produtos ou metabólitos secundários (RICE, 1984).

Os aleloquímicos de plantas são liberados no ambiente através das raízes, tronco e folhas ou na decomposição do material vegetal. Atualmente tem-se aumentado o interesse na exploração da alelopatia como uma alternativa estratégica, principalmente para o controle de ervas daninhas, mas também, de insetos e doenças. Ervas daninhas podem ser controladas pelo crescimento de plantas capazes de exudar aleloquímicos ou pela incorporação de resíduos de plantas com alto teor de aleloquímicos no solo.

Diversas classes de substâncias naturais como: taninos, glicosídeos cianogênicos, alcalóides, sesquiterpenos, flavonóides e ácidos fenólicos possuem atividade alelopática (ELJARRAT; BARCELÓ, 2001; KING; AMBIKA, 2002; SAUERWEIN; WINK, 1993; e AERTS *et al.*, 1991). Algumas classes de metabólitos especiais como as lactonas sesquiterpênicas tem sido testadas como reguladoras de crescimento de plantas. De acordo com os grupos funcionais presentes no esqueleto sesquiterpênico foram observados diferentes efeitos na promoção ou inibição da germinação de sementes de diferentes espécies ou cultivares (FISCHER *et al.*, 1989). Estudos sobre o efeito de aleloquímicos na germinação e/ou desenvolvimento de plantas são manifestações secundárias de efeitos ocorridos a nível molecular e celular inicialmente. Ainda há relativamente poucas informações sobre estes mecanismos. O modo de ação dos aleloquímicos pode ser grosseiramente dividido em ação direta e indireta. Nestas últimas podem-se incluir alterações nas propriedades do solo, de suas condições nutricionais e das alterações de populações e/ou atividade dos microrganismos. O modo de ação direto ocorre quando a substância aleloquímica liga-se às membranas da planta receptora ou penetra nas células, interferindo diretamente no seu metabolismo.

3.10 Potencial alelopático da casca do café

Na lavoura cafeeira, é freqüente o uso de resíduos vegetais como restos de cultivos intercalares, massa vegetal da própria flora infestante e coberturas mortas de cascas de café e de arroz (SOUZA *et al.*, 1985), tendo os dois últimos resíduos efeitos alelopáticos comprovados sobre algumas espécies infestantes (MEDEIROS, 1989; ALMEIDA, 1991a; ARAÚJO *et al.*, 1993; KITO *et al.*, 1995). A casca de café foi utilizada como cobertura do solo das ruas de café e objetivando o controle de plantas daninhas, verificou-se que a casca de café aliada ao herbicida ou a capina manual, na linha do cafezal controlou eficientemente as plantas daninhas (Figura 12), apresentando resultado semelhante ao uso de apenas herbicida, e superior ao roço e a capina manual (COSTA *et al.*, 2001).

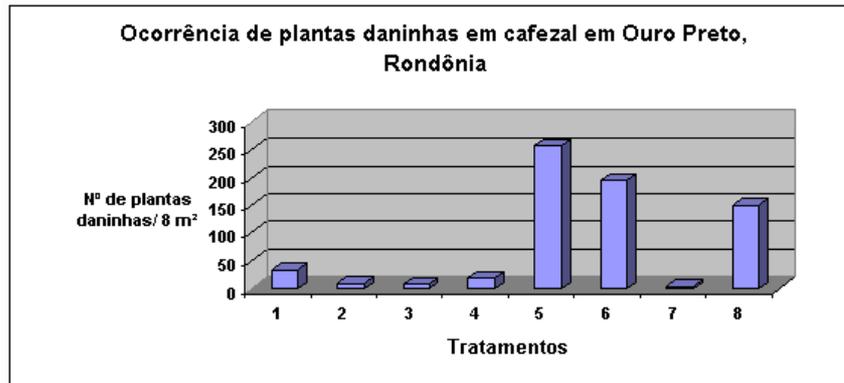


Figura 12. Efeito do uso de casca de café no controle de plantas daninhas: 1 - Casca de café nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 2 - casca de café nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 3 - *Arachis pintoi* nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 4 - *A. pintoi* nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 5 - roçada baixa nas ruas/capina manual nas linhas de cafeeiros; 6 - roçada baixa nas ruas/capina química nas linhas de cafeeiros; 7 - capina química da área total do cafezal; 8 - capina manual da área total do cafezal (COSTA, 2001).

MAY *et al* (2008) também observaram alelopatia do extrato aquoso da casca de *Coffea arabica* L., oriundas de beneficiamento, sobre mudas de *Cucumis sativus* L. (pepino) e *Lactuca sativa* L. (alface) em concentrações de 5, 10, 15 e 20% m/v. De modo geral, não se observou diferença nos índices de germinação e altura de alface e pepino em função das diferentes concentrações de extrato aplicadas. Os resultados obtidos demonstraram que as plantas de pepino expostas ao extrato aquoso apresentaram maior biomassa nas concentrações do extrato. Dados da biomassa seca do pepino variaram de 3,72 g de tratamento com o controle a 4,20 g do tratamento com o extrato a 20%. Em contrapartida, o comprimento da raiz do pepino diminuiu nos tratamentos com maior concentração do extrato.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção e preparo das amostras

Foram utilizados grãos de café verde da marca NuanceTM, gentilmente cedidos Cooperativa dos Cafeicultores do Cerrado (COOCACER, Araguari-MG) da variedade Mundo-Novo no mesmo grau de maturação e beneficiamento de suas cascas. A casca (endocarpo) utilizada foi à melosa, não-desidratada, obtida da limpeza tradicional do café em coco após a secagem dos grãos ao sol do café cereja, adquirida de indústria beneficiadora (Café CajubáTM), e armazenada em sacos de ráfia. Nesta casca de café estavam presentes a mucilagem e o pergaminho (casquinha) e a polpa. As amostras foram secas em estufa, a 65°C sem ventilação, até alcançar peso constante, o que ocorreu entre 36 e 48 horas.

4.2 Delineamento experimental

Um lote de cerca de três quilos de frutos cereja selecionado aleatoriamente foi previamente secado em terreiro de lama asfáltica, descascado e peneirado em malha 16/17, contendo umidade de 11% (Quimis-Kett 600). Nos experimentos com o café e com a palha utilizou-se o delineamento experimental totalmente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 3x2 (cultivar x material). As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Produtos Naturais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4.3 Análise estatística

Os resultados encontrados neste estudo correspondem a media de três repetições \pm desvio padrão da media. As medidas foram analisadas estatisticamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$) aplicando-se o teste ANOVA. Todas as análises foram analisadas usando Microcal Origin 7.5.

4.4 Torrefação e moagem

A torrefação dos grãos foi realizada em um microtorrador elétrico de bancada (marca PinhelinhoTM, modelo TC-0) à temperatura de 180 °C a 200 °C (temperatura média de 200 °C). O ponto de torra média foi atingido em aproximadamente 8,00 min. Em seguida as amostras

foram moídas e passadas em peneira de aço inox (malha de 0,71mm), empacotadas em embalagens de polietileno/alumínio, seladas e armazenadas a -20 °C, até o momento das análises.

4.5 Instrumentação

- Aparelho medidor de umidade com luz Infravermelha (marca Kett, modelo FD-600).
- Balança Analítica da marca Ohaus-Marte modelo AS120, de precisão $\pm 0,10$ mg.
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE), da marca Shimadzu, modelo SCL-10A VP, equipado com detector SPD-M10A VP, “diodo-array”. Este aparelho possui um sistema de bombeamento quaternário LC-10AD VP e uma estação de tratamento de dados. Foi usada uma coluna de fase reversa C₁₈ da marca Shimadzu, modelo CLC-ODS (M), d.i. de 4,6 mm e 25 cm de comprimento, tamanho das partículas de 5 μm e poros de 10 nm de diâmetro.
- Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrômetro de Massas (CG/EM), modelo GC17/QP5000, da marca Shimadzu. Coluna capilar DB-5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 μm de filme.
- Cromatógrafo gasoso modelo GC14-B, da marca Shimadzu, com detector de captura eletrônica (ECD). Coluna capilar da marca Varian de 50m.
- Espectrofotômetro UV da marca -Hitachi série 2000.
- Potenciômetro da marca Analion, modelo PM 608, com eletrodo combinado de vidro/calomelano.

4.6 Reagentes e soluções

- Os solventes químicos usados foram de grau analítico, adquiridos da Vetec Química Fina LTDA. Os padrões de catequina, ácido gálico, cafeína, ácidos clorogênicos, ácido cafeico, trigonelina e ácido nicotínico foram adquiridos da Sigma – Aldrich.
- Solução de carbonato de sódio 7,50%: Dissolveu-se 18,75 g de carbonato de sódio em água destilada em um béquer. Transferiu-se para um balão volumétrico de 250,00 mL e completou-se o volume com água.
- Solução de vanilina 0,01 g.mL⁻¹, em ácido sulfúrico 70,00% (vv⁻¹): A solução de ácido sulfúrico foi preparada, em um balão volumétrico de 50,00 mL, com 35,00 mL do ácido e

15,00 mL de água. Pesou-se 0,50 g de vanilina, que foi colocada em um balão volumétrico de 50,00 mL. Completou-se o balão com a solução de ácido sulfúrico PA 70,00%.

- Solução de catequina 50,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$: Pesou-se 0,0125 g de catequina, a massa foi transferida para um balão volumétrico de 250,00 mL. O balão volumétrico foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40,00; 30,00; 20,00; 10,00; 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- Solução de ácido gálico 50,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$: Pesou-se 0,0125 g de ácido gálico, a massa foi transferida para um balão volumétrico de 250,00 mL. O balão volumétrico foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40,00; 30,00; 20,00; 10,00 e 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- Solução do reativo de Folin-Ciocalteu 10,00%: Em um balão volumétrico de 100,00 mL adicionou-se 10,00 mL do reativo de Folin (VETEC) e completou-se o balão com água destilada.
- Solução de DPPH 50,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$: Pesou-se 0,005 g DPPH, a massa foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL. Completou-se o balão volumétrico com metanol.
- Solução de fosfato pH 4: Primeiramente preparou-se uma solução de fosfato diácido de potássio 0,20 mol.L⁻¹, pesando-se 2,72 g de fosfato diácido de potássio e transferindo para um balão volumétrico de 100,00 mL. Completou-se o balão com água deionizada. A partir dessa solução retirou-se uma alíquota de 5,00 mL e transferiu-se para outro balão volumétrico de 100,00 mL, completou-se balão com água deionizada.
- Solução de ácido sulfúrico 72,00%: Utilizou-se um balão volumétrico de 50,00 mL, com 36,00 mL do ácido e 14,00 mL de água. Aquecer esperar esfriar e recompletar o volume.

4.7 Metodologia

Os ensaios químicos foram realizados no laboratório de Química dos Produtos Naturais da Universidade Federal de Uberlândia. As massas de café e de casca utilizadas nos experimentos referem-se às massas secas.

4.7.1 Umidade

Para a determinação da umidade utilizou-se um medidor de umidade de luz infravermelha da marca Kett, modelo FD-600. As amostras de 1,0 g foram deixadas a uma

temperatura de 105 °C por quinze min até que o teor de umidade ficasse constante. A massa utilizada faz referência à massa seca, subtraindo-se a porcentagem de água e tomando-se uma massa maior para compensar a umidade.

4.7.2 Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água

A 1,00 g de amostra de café/casca moída foi colocada em um béquer com 8,00 mL de água quente. A mistura foi aquecida até a ebulição. A água perdida na evaporação foi sendo substituída. Transcorrido o tempo de vinte minutos, a mistura foi filtrada a vácuo em filtro de papel Whatman nº 4 e lavada com 32,00 mL de água quente. O filtro contendo os sólidos insolúveis foi levado à estufa a 105 °C por quinze horas, sendo então resfriado em dessecador e pesado.

A quantidade de sólidos solúveis foi determinada por diferença entre a massa total da amostra e a massa de sólidos insolúveis.

4.7.3 Extrato aquoso (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Em um balão de fundo chato foram colocados cerca de 2,00 g da amostra torrada. Adicionou-se 200,00 mL de água quente, aquecendo em refluxo por uma hora, após foi transferido para um balão volumétrico de 500,00 mL. O balão de fundo redondo onde foi feito o refluxo foi lavado com 100,00 mL de água quente e esta foi colocada no balão volumétrico. Após resfriamento da solução, o volume foi completado com água, e em seguida a mistura foi filtrada. Transferiu-se 50,00 mL do filtrado para um béquer previamente tarado, e este colocado em banho-maria até secagem. O béquer contendo o resíduo foi colocado em estufa a 105 °C por uma hora, resfriado em dessecador e pesado. A quantificação das impurezas no pó do café é baseada na comparação do porcentual do extrato aquoso da amostra que está sendo analisada, com o do extrato aquoso do café puro (MENEZES JÚNIOR & BICUDO, 1958). A porcentagem de extrato foi obtida através da EQUAÇÃO 1 abaixo:

$$\text{Extrato Aquoso \% (m/m)} = \frac{100 \cdot N}{m}$$

EQUAÇÃO 1. Fórmula para o cálculo do extrato aquoso

onde:

N = g do extrato aquoso

m = g da amostra

4.7.4 Teor de lipídios (QUAST, 2004).

Amostras de aproximadamente 50,00 g em grãos são colocadas e submetidas ao extrator de Soxhlet. No balão foram adicionados 200,00 mL de éter de petróleo. O extrator foi preenchido com éter para a primeira lavagem. O sistema foi submetido ao aquecimento por 3 h. Ao final da extração parte do solvente foi evaporada. Deixam-se os grãos secarem e pesa-se até peso constante. Os teores de lipídios foram calculados pela diferença da massa do café inicial e a desengordurada.

4.7.5 Lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS-AOAC, 1990).

A lignina de Klason foi determinada de acordo com o método da Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI T222 om-88 (TAPPI, 1999). A massa de 1,00 g aproximadamente da amostra torrada foi posta em um béquer e adicionaram-se 15,00 mL de ácido sulfúrico 72%, de forma lenta e sob agitação constante. A mistura foi deixada em repouso por duas horas à temperatura ambiente, sob agitação freqüente. Em seguida, foram adicionados 560,00 mL de água destilada, de modo a obter-se a porcentagem de ácido sulfúrico igual a 3%. Deixou-se a solução em ebulição em banho-maria por quatro horas, com periódica agitação e adição de água para manter o volume constante. Depois disso, a solução foi esfriada, filtrada e o resíduo lavado com água destilada até pH neutro. O resíduo foi secado em estufa a 105 °C, até a massa constante. Determinou-se o rendimento pela diferença entre as massas.

4.7.6 Determinação da holocelulose (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985)

A extração da holocelulose seguiu o método do clorito ácido. Os teores de holocelulose foram determinados pelo método descrito por BROWNING (1967), com modificações. Em um erlenmeyer de 1,00 L foram adicionados 4,00 g de café livre de extrativos. Em seguida, foram adicionados 110,00 mL de água destilada, 3,00 mL de ácido acético glacial, 22,00 mL de solução de acetato de sódio a 20% e 9,00 mL de clorito de sódio a 40%, respectivamente. A mistura foi homogeneizada, com agitação, tampada e colocada em banho-maria a 75 °C por 30 minutos, sob agitação freqüente.

A adição dos reagentes foi repetida por mais três vezes. Em seguida, a solução foi filtrada em um cadinho de vidro sob vácuo. O filtrado foi lavado com cerca de 1,00 L de água destilada, em seguida com duas porções pequenas de acetona (cerca de 10,00 mL em cada) e aspirada até a holocelulose ficar relativamente seca. O produto foi secado em um dessecador, sob vácuo, até a massa constante e o rendimento foi calculado.

4.7.7 Obtenção dos extrativos metanol-água 8:2(v/v)

Cerca de 1,00 g de amostra torrada foi colocada em um béquer com 30,00 mL da mistura metanol-água. A mistura foi deixada por 24 horas em temperatura ambiente, com agitação e no escuro. Foi então filtrada, do filtrado obtido retirou-se uma alíquota de 1,00 mL para cálculo de rendimento. Essa alíquota foi levada à secura em um béquer previamente tarado e sua massa pesada após 18 horas em estufa a 105°C. O restante do filtrado obtido foi evaporado a temperatura < 40°C para eliminar o metanol. Todos os ensaios para a determinação de polifenóis foram feitos com a amostra e sua duplicata, obtida de forma semelhante.

4.7.8 Determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu (SARKANEM, 2001).

Esse método utilizado para determinação do teor de fenóis totais está baseado nos estudos de Singleton e Rossi 1965, que estudaram as características do reagente Folin-Ciocalteu (ALVES, 2004; MORAIS *et. al.*, 2008). O reagente de Folin-Ciocalteu é constituído pela mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungstíco, dando origem a uma solução amarela.

Preparação dos extratos das amostras: Em um erlenmeyer pesou-se 1,00 g de amostra e adicionou-se 5,00 mL de água fervente. Deixou-se 1 min a esta temperatura. Filtrou-se a infusão, obtendo-se o extrato.

Quantificação dos extrativos: Recolheu-se 1,00 mL do extrato, o qual foi secado num frasco tarado de 5,00 mL a 105 °C, durante 6 horas. Deixou-se o frasco resfriar-se a temperatura ambiente e pesou-se.

Preparação dos analitos: Em um balão volumétrico de 50,00 mL adicionou-se 0,10 mL do extrato e completou-se o volume do balão com água destilada. Desta solução retirou-se uma alíquota de 0,50 mL que foi transferida para um tubo de ensaio. Adicionaram-se 2,50 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,00 mL de uma solução de

carbonato de sódio a 7,50 % recém preparadas. Manteve-se esta mistura em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos. Esfriou-se a amostra e fez-se a medida de sua absorvância a 760 nm. Preparou-se uma curva de calibração para ácido gálico em diversas concentrações na faixa de 1,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00 e 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Tanto as amostras como os padrões passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita descontando-se o valor do branco.

4.7.9 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina (SARKANEM; SCHUERCH, 2001).

Esse método é muito utilizado na determinação quantitativa de taninos condensados em extratos vegetais por reação com a vanilina.

Preparação dos extratos das amostras: Em um erlenmeyer pesou-se cerca de 1,00 g de café e adicionou-se 5,00 mL de água fervente. Deixou-se 1 min a esta temperatura. Filtrou-se a infusão, obtendo-se o extrato de café.

Quantificação dos extrativos: Recolheu-se 1,00 mL do extrato, o qual foi secado num frasco tarado de 5,00 mL a 105 °C, durante 6 horas. Deixou-se o frasco resfriar-se a temperatura ambiente e pesou-se.

Preparação dos analitos: Em um balão volumétrico de 10,00 mL adicionou-se 0,10 mL do extrato e completou-se o balão com água destilada. Desta solução retirou-se uma alíquota de 1,00 mL e transferiu-se para um tubo de ensaio. Neste mesmo tubo de ensaio adicionaram-se 2,00 mL de uma solução recém preparada de vanilina em ácido sulfúrico 70% na concentração de 10,00 mg mL^{-1} . Manteve-se esta mistura em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 15 minutos. Esfriou-se a amostra e fez-se a medida de sua absorvância a 500 nm. Preparou-se uma curva de calibração com catequina em diversas concentrações na faixa de 1,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00 e 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Tanto as amostras como os padrões passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita descontando-se o valor do branco.

4.7.10 Determinação de hidroxilas fenólicas e carboxílicas por condutivimetria (SARKANEM; SCHUERCH, 2001).

Essa análise foi feita pelo método da titulação condutivimétrica, que oferece algumas vantagens, como por exemplo, utilizar solventes aquosos neutros e de ter a medida do ponto de equivalência facilitada. As reações envolvidas são de neutralização das hidroxilas fenólicas por hidróxido de lítio. A porcentagem de hidroxilas fenólicas totais foi determinada diretamente pela EQUAÇÃO 2 abaixo:

$$\%OH \text{ fenólico total} = \frac{M \times V \times 1700}{m}$$

EQUAÇÃO 2. Fórmula para o cálculo da atividade antioxidante.

Onde: M = molaridade da solução de hidróxido de lítio;

V = volume de solução de hidróxido de lítio em mililitros, gasto na titulação;

m = massa da amostra em miligrama.

As amostras de 500,00 mg torradas e moídas foram solubilizadas em 50,00 ml de água. Em seguida a solução a ser titulada, foi filtrada e colocada em um balão de 3 bocas, numa das quais se introduziu o eletrodo do condutivímetro. Ao balão, foram conectados, uma bureta e um condutor de corrente de nitrogênio, para manter o ambiente inerte. Anotou-se o valor inicial indicado no condutivímetro e, após a adição de cada gota de LiOH 0,10 N, foram registrados os novos valores das condutâncias obtidas. Antes de cada leitura, a solução foi devidamente agitada e deixada estabilizar.

4.7.11 Determinação eletrométrica do pH (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985)

Pesaram-se cerca de 10,00 g da amostra que foram transferidas para um erlenmeyer de 250,00 mL, com o auxílio de 100,00 mL de água a 25°C, recentemente fervida. O conteúdo do frasco foi agitado até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. Agitou-se o frasco, ocasionalmente por mais 30 minutos, após esse tempo, como não houve dissolução completa, a mistura foi deixada em repouso por 10 min.. O líquido sobrenadante foi decantado para um frasco seco e o pH imediatamente determinado.

4.7.12 Determinação de cafeína por gravimetria (Association of Official Agricultural Chemists, AOAC, 1945, citado por DE MARIA E MOREIRA, 2007)

4.7.12.1 Extração

2,00 g da amostra foram colocadas em um béquer. Adicionou-se, cuidadosamente, 4,00 mL de ácido sulfúrico, homogeneizando. A mistura foi aquecida em banho-maria por 15 min. Foram adicionados 50,00 mL de água quente e aqueceu-se por mais 15 minutos. Filtrou-se a quente, o béquer e o filtro foram lavados com 3 porções de 10,00 mL de água quente acidulada com ácido sulfúrico. O filtrado e as águas de lavagem foram recolhidos em um funil de separação. Após esfriar, colocou-se 30,00 mL clorofórmio, agitou-se e esperou-se a separação das camadas. A camada orgânica foi decantada através de um filtro umedecido com clorofórmio, para um balão de fundo chato, previamente tarado. A extração com clorofórmio foi repetida com mais 3 porções de 30,00 mL. Os extratos foram reunidos no balão e o clorofórmio destilado até reduzir o volume à cerca de 20,00 mL.

4.7.12.2 Gravimetria

O balão com 20,00 mL de clorofórmio, onde estava contida a cafeína extraída, foi levado a banho-maria até secura. Aqueceu-se em estufa a 100°C, por 1 hora, resfriou-se em dessecador e pesou-se. O cálculo da porcentagem de cafeína foi obtido pela EQUAÇÃO 3:

$$\text{Cafeína \% (m/m)} = \frac{100 \times N}{M}$$

Equação 3. Fórmula para o cálculo da porcentagem de cafeína.

onde: N = gramas de cafeína.

m = gramas da amostra.

4.7.13 Análise da atividade antioxidante e cálculo da Concentração Efetiva (CE₅₀) (MORAIS *et al.*, 2008).

- Preparação dos extratos das amostras: Pesou-se cerca de 1,00 g de café e adiciona-se 20,00 mL de água à temperatura ambiente. Deixou-se ferver por 10 min, filtrou-se para um balão de 50,00 mL e completou-se o volume com água fervente.

- Quantificação dos extrativos: Recolheu-se 1,00 mL do extrato o qual foi secado num tubo de ensaio a 105°C, durante 6 horas. Deixou-se o tubo resfriar a temperatura ambiente e pesa-se até peso constante.

- Preparação dos analitos: Em tubos de ensaio, colocaram-se soluções de quatro concentrações diferentes, contendo extrato de café e uma solução de DPPH • 50,00 µg mL⁻¹ em etanol.

1^a solução, [100%] => 0,10 mL extrato de café + 3,90 mL DPPH•;

2^a solução, [66,70%] => Mistura de 0,50 mL de água + 1mL de extrato de café. Retira-se 0,10 mL desta mistura e acrescenta-se 3,90 mL da solução de DPPH•;

3^a solução, [33,3%] => Mistura de 2,00 mL de água + 1,00 mL de café. Retira-se 0,10 mL desta mistura e acrescenta-se 3,90 mL da solução de DPPH•;

4^a solução, [16,7%] => Mistura de 5,00 mL de água + 1,00 mL de café. Retira-se 0,10 mL desta mistura e acrescenta-se 3,90 mL da solução de DPPH•;

Branco: Repetiu-se o mesmo procedimento com as quatro concentrações, mas usando metanol no lugar do DPPH•.

As absorvâncias dos analitos foram medidas por Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível na região de 517 nm.

Cálculo da atividade antioxidante do café: Foi calculada pela fórmula apresentada na EQUAÇÃO 4:

$$AA_t = \frac{(Aa - (Ab - Ac))}{Aa} \times 100$$

Equação 4: Fórmula para o cálculo da atividade antioxidante.

onde: AA_t = atividade antioxidante no tempo t ;

Aa = absorvância do controle 1

Ab = absorvância da amostra;

Ac = absorvância do controle 2;

Cálculo do CE_{50} (quantidade de antioxidante necessário para decrescer a concentração inicial de DPPH para 50%).

Inicialmente fez-se uma curva analítica de calibração para o radical DPPH em diferentes concentrações (Figura 38, Anexo A), em seguida calculou-se as porcentagens de DPPH

remanescentes (CE_{50}), ou seja, a quantidade de DPPH que não reagiu com os antioxidantes do café através da Equação 5:

$$CE_{50} = \frac{[DPPH]_t}{[DPPH]_{t_0}} \times 100 \quad (\text{III})$$

Equação 5: Fórmula para o cálculo da porcentagem de DPPH remanescente (CE_{50}). Onde: t = tempo onde absorvância do DPPH está constante; t_0 = tempo zero.

4.7.14 Metodologia de extração do óleo essencial pelo aparelho Cleavenger

Os constituintes voláteis do café e da casca foram obtidos pelo método de extração por arraste de vapor em aparelho Cleavenger modificado (Figura 13).

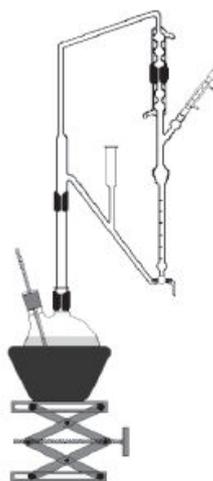


Figura 13. Aparelho de Cleavenger modificado (SILVA, 2003).

Em um balão de fundo redondo (1,0L) foram colocados 500,00 mL de água destilada e 50,00 g de amostra de café ou casca torrada. O sistema foi aquecido até a ebulição por 3,5 h. O óleo extraído foi lavado com diclorometano e seco com cloreto de cálcio anidro. Posteriormente, o óleo essencial foi concentrado lentamente a 25 °C. Após o cálculo do rendimento, o óleo essencial foi analisado no CG/MS.

4.7.15 Análise por CG-EM

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para os compostos voláteis foi feita num aparelho da marca Shimadzu, modelo GC17A/QP5000. Foi usada uma coluna capilar DB-5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de filme. O programa de temperatura foi de 60-240 °C (3 °C min⁻¹), 240 °C (20 min). A energia de impacto foi de 70 eV e foram captados os fragmentos de 40 a 650 u. Um microlitro de amostra foi passado por um filtro acoplado a uma seringa de polipropileno descartável (celulose regenerada, de porosidade 0,45 µm), e em seguida foi injetado. A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas Nist-179 e Wiley (140, 229 e 275), com 90% de confiabilidade. Os resultados expressão a média de três injeções. Os compostos detectados estão acima do limite de detecção estabelecido ($\geq 0,07$ %, área dos picos), com exceção da \square -damascenona.

A análise para detecção de agrotóxicos na amostra de casca torrada foi feito em aparelho da marca Shimadzu modelo GC14B, usando um detector de captura eletrônica (ECD) e como gás de arraste nitrogênio (30ml/min), com uma velocidade de aquecimento de 0,5 °C /min. A temperatura inicial da coluna foi 214 °C e a temperatura final 229 °C. A temperatura do injetor foi de 270 °C. A temperatura do detector foi de 300°C. Usou-se uma coluna de sílica da marca Varian, comprimento de 50 metros.

4.7.16 Análise por CLAE (MORAIS *et al*, 2008)

Cerca de 2,000 g de cada amostra livre de umidade foi submetida a uma extração com 20,00 mL de água em ebulição por 5 min com agitador magnético. O extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100,00 mL e diluído para o volume marcado. Uma alíquota do balão foi filtrada, através de um filtro de ponta de seringa de porosidade de 0,45 µm, e utilizada nas análises cromatográficas.

Para a análise dos compostos bioativos do café por CLAE foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo SCL-10A VP, equipado com detector SPD-M10A VP do tipo “rede de diodos”. Este aparelho possui um sistema de bombeamento quaternário LC-10AD VP e uma estação de tratamento de dados. Foi usada uma coluna de fase reversa C₁₈ da marca Shimadzu modelo CLC-ODS (M), de d.i. de 4,6 mm e 25 cm de comprimento, tamanho das partículas de 5 µm e tamanho dos poros com 10 nm de diâmetro. O volume injetado em cada corrida foi de 20,00 µL com um fluxo de 1 mL/min. Foi usado um sistema de solventes com gradiente de tampão de fosfato (solução A) preparado com 5% de solução de fosfato diácido de potássio 0,2 mol dm⁻³, e metanol (solução B).

4.7.16.1 Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido quínico, ácido cafeico e cafeína (MORAIS *et al.*, 2008)

Cada amostra (2,00 g) de café foi submetida a uma extração com 20,00 mL de água em ebulição por 5 min com agitador magnético. O extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100,00 mL e diluído para o volume marcado. A mistura foi filtrada através de um filtro de 0,45 µL e injetada no cromatógrafo. Foram utilizados os seguintes padrões de grau cromatográfico: cloridrato de trigonelina, ácido nicotínico, ácido cafeico, cafeína. As curvas de calibração obtidas foram 10 – 450 µg mL⁻¹ para trigonelina, de 50 em 50, de 100 em 100 para ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafeico e cafeína. A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323 nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafeico e 269 nm para cafeína, sendo estas as absorvâncias máximas registradas no aparelho, para cada composto.

4.7.17 Efeito alelopático

4.7.17.1 Análise da presença de agrotóxicos na casca torrada de café

50,00 g de casca de café torrada foram submetidos a extração com 200,00 mL de n-hexano em aparelho de Soxhlet, por 3h. Foram retiradas alíquotas de 7,50 mL do extrato hexânico da casca torrada a cada 15 min., dos quais 1,00 mL foi pipetado e submetido à evaporação branda utilizando-se de uma manta aquecedora mantida a 90 ° C, até seca. Após evaporação, o resíduo foi resfriado num dessecador e adicionados cerca de 10,00 ml de metanol seco e, desta solução, foram injetados 2,00 µL no cromatógrafo.

4.7.17.2 Obtenção do extrato bruto da casca de café

Para a obtenção do extrato da casca de café (*Coffea arabica*) foram utilizados aproximadamente 400,00 g de casca de café imersos em aproximadamente 1,00 L de diclorometano em recipiente de vidro âmbar apropriado, tampado. A mistura permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por sete dias. Após este período de extração, o material foi

filtrado em papel de filtro Whatman nº 4, e o filtrado obtido concentrado em evaporador rotativo, a pressão reduzida.

4.7.17.3 Obtenção do extrato da borra do café

Aproximadamente 400,00 g de café foram colocados em um papel de filtro apropriado, lavados com 5,00 litros de água fervente, e o resíduo retido no papel de filtro foi imerso em 1,00 L de diclorometano, em recipientes próprios (de vidro e tampados) durante sete dias. Após este período de extração, o material foi filtrado em funil, e o filtrado obtido foi concentrado por destilação em evaporador rotativo à pressão reduzida.

4.7.17.4 Germinação

Inicialmente foi realizada a quebra de dormência das sementes pré-selecionadas de *Panicum maximum* (capim colônia) com ácido sulfúrico concentrado, por 5 min. Em seguida, as sementes foram lavadas com água destilada, e esterilizadas durante 2 min com hipoclorito de sódio 10% m.v⁻¹. Para a verificação do potencial fitotóxico foram utilizadas, em triplicata, concentrações de 0 (controle), 50,00; 100,00 e 200,00 µg mL⁻¹ do extrato em diclorometano, para os bioensaios “*in vitro*” feitos em placas de Petri. As placas de Petri foram transferidas para uma câmara de germinação onde permaneceram por um período de 7 dias, à temperatura de 25°C, e fotoperíodo de 10 h.

Após o período de germinação, mediu-se o comprimento do caule e das raízes para determinação da porcentagem de inibição; determinou-se também a quantidade de sementes que germinaram para verificar se há inibição pré-emergente (SANTOS, 2007). Completado o período da germinação (7 dias), contou-se o número de sementes germinadas. Mediu-se, planta a planta, a parte aérea e a raiz. Fez-se uma média aritmética com os dados obtidos para a germinação, parte aérea e raiz, obtendo um valor representativo destes parâmetros analisados.

4.7.18 Identificação qualitativa de metabólitos secundários (SANTOS, 2007).

4.7.18.1 Reagentes e soluções específicos

- **Reagente de Mayer:** Misturam-se 1,36 g de HgCl₂ / 60,00 mL de água e 5,00 g de KI / 10,00 mL de água. Dilui-se para balão volumétrico de 100,00 mL.

- **Reagentes de Wagner:** Dissolveram-se 1,27 g de iodo e 2,00 g de iodeto de potássio em 5,00 mL e completou-se em balão volumétrico de 100 mL.
- **Reagente de Dragendorff:**
 Solução A: Dissolveram-se 1,70 g de nitrato de bismuto (III) e 20,00 g de ácido tartárico em 80,00 mL de água.
 Solução B: Dissolveu-se 16,00 g de iodeto de potássio em 40,00 mL de água .
 Reagente: Misturou-se A com B.
- **Reagente de Baljet:**
 Solução A: 1,00 g de ácido pícrico em 100,00 mL de metanol. Solução B: 10,00 g de NaOH / 100,00 mL de água. Reagente: Misturou-se A e B.
- **Reagente de Kedde:**
 Solução A: Ácido 3,5–dinitrobenzóico a 3,00 % em metanol. Solução B: KOH a 5,70 % em água. Reagente: Misturou-se A e B.
- **Reagente de Raymond- Marthoud:** Dissolveu-se 1,00 g de m-nitrobenzeno em etanol, completando-se para balão volumétrico de 100,0 mL.
- **Reagente de Liebermann-Burchard:** Misturou-se 10,0 mL de ácido anidrido acético e duas gotas de ácido sulfúrico concentrado.
- **Reagente de Salkowski:** Ácido sulfúrico concentrado.
- **Reagente Citrobórico:** Dissolveram-se 5,00 g de ácido bórico e 5,00 g de ácido cítrico em etanol e completou-se o volume em balão volumétrico de 100 mL.
- **Solução de cloreto férrico:** Preparou-se uma solução 10% de cloreto férrico em água destilada.
- **Gelatina:** Preparou-se uma solução 1% de gelatina Merck em água destilada.
- **Gelatina-sal:** Dissolveram-se 1 g de gelatina Merck e 10 g de cloreto de sódio em água destilada completando-se o volume da solução em 100 mL.
- **Solução salina:** Dissolveu-se 10% de cloreto de sódio em água destilada.
- **Reagente de Bornträger:** Preparou-se uma solução de NaOH a 5% em água.

4.7.18.2 Ensaio de identificação

Preparou-se uma solução metanólica com o extrato e realizaram-se os seguintes ensaios:

- **Alcalóides:** A 2,00 mL da solução metanólica adicionou-se 2,00 mL de HCl (10%) e esquentou-se essa mistura por 10 minutos. Esfriou-se, filtrou-se, dividiu-se o filtrado em

três tubos de ensaios e colocaram-se algumas gotas dos reativos de reconhecimentos: Dragendorff, Mayer e Wagner.

- **Glucosídeos Cardiotônicos:** A 2,00 mL de solução do extrato adicionou-se 3,00 mL de solução de acetato de chumbo a 10% e 2,00 mL de água destilada. Esquentou-se a mistura a banho-maria durante 10 minutos. Filtrou-se. Agitou-se o filtrado com 10,00 mL de clorofórmio, separou-se a fase clorofórmica em 6 tubos de ensaio, e secou-os.

Seguiu-se a seguinte ordem de adição dos reativos específicos:

Ao primeiro tubo, 1,0 mL de Reativo Baljet; ao segundo, 1,0 mL de Kedde; ao terceiro tubo, 1,0 mL de Reativo de Raymond-Marthoud. No quarto tubo, realizou-se a reação de Keller-Kiliani (ácido acético glacial, uma gota de cloreto férrico a 5% em metanol e ácido sulfúrico concentrado). No quinto tubo, realizou-se a reação de Lerbermann-Burchard (1,0 mg da amostra/ algumas gotas ácido acético + 3,00 mL anidrido acético/ ácido sulfúrico (50:1, V/V)). No sexto tubo, realizou-se a reação de Salkowski para a determinação de núcleo esteroidal.

- **Cumarinas voláteis:** Em um tubo de ensaio colocou-se 2,00 mL da solução metanólica, tampou-se com papel de filtro impregnado em solução 10% de NaOH e levou-se a banho de água a 100°C por alguns minutos. Removeu-se o papel de filtro e examinou-se sob luz UV.
- **Flavonóides:** Colocou-se em um tubo, 2,00 mL da solução metanólica, alguns fragmentos de Mg e agregou-se pelas paredes do tubo, algumas gotas de HCl diluído.
- **Taninos:** A 2,00 mL da solução metanólica adicionou-se 5,00 mL de água destilada. Filtraram-se e adicionaram-se 1 ou 2 gotas de solução de cloreto férrico a 10,00 %.
- **Saponinas:** A 2,00 mL da solução adicionou-se 5,00 mL de água fervendo. Esfriou-se, agitou-se vigorosamente e deixou em repouso por 20 minutos.
- **Triterpenos e/ou esteróides:** A 2,00 mL da solução metanólica, adicionou-se 5,00 mL de clorofórmio, filtrou-se, dividiu-se o filtrado em duas porções. Em cada um dos tubos realizaram as reações de Liebermann-Burchard e Salkowski.
- **Derivados antracênicos livres:**
Colocou-se em um tubo de ensaio 2,00 mL da solução metanólica e adicionou-se 5,00 mL e agitou-se. Deixou-se em repouso por 15 minutos. Recolheu-se a fase clorofórmica e dividiu-a em dois tubos de ensaio.

No primeiro tubo, colocou-se 1,00 mL de solução aquosa de NaOH a 5,00 %.

No segundo tubo, adicionou-se 1,00 mL de solução de acetato de magnésio a 5,00 % em metanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Teor de Umidade

De acordo com a portaria nº 377 da ANVISA, de 26 de abril de 1999, o café torrado deve conter um teor de umidade de no máximo 5%. A umidade varia com o tipo de torra que os grãos de café são submetidos, quanto maior o grau de torra, menor a umidade do café. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para as amostras analisadas e revela que as mesmas estão dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A casca do café apresentou um teor de umidade próximo ao padrão estabelecido para o café.

Tabela 5. Teor de umidade obtido nas amostras torradas de café e de sua casca.

Amostra torrada	Teor de umidade (%) \pm (dp)
Café	3,5 \pm 0,005
Casca	3,0 \pm 0,08

5.2 Sólidos insolúveis e sólidos solúveis em água

As amostras de café e de casca analisadas apresentam uma quantidade relativamente alta de sólidos insolúveis (Tabela 6), sendo que o café torrado obteve uma quantidade maior de insolúveis do que a casca. Os resultados relativamente próximos dos valores de sólidos insolúveis sugerem que no pó comercial seria difícil a detecção do resíduo casca.

Tabela 6. Valores obtidos de sólidos solúveis e insolúveis em água em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	% sólidos insolúveis \pm dp	% sólidos solúveis \pm dp
Café	66,03 \pm 0,1807	33,97 \pm 0,1807
Casca	55,38 \pm 0,0355	44,62 \pm 0,0355

5.3 Teor de extrato aquoso

A ANVISA estabelece que o café torrado deva apresentar um valor mínimo 25% de extrato aquoso e as amostras estudadas estão dentro do padrão estabelecido. Os dados

verificados no presente trabalho estão de acordo com a faixa encontrada por Pedro *et al.* (1996) em cafés comerciais, variando entre 25 e 38,98%. Entretanto, a casca do café apresentou um maior valor para a porcentagem de extrato aquoso (Tabela 7). Assim substâncias minerais podem causar reduções nesses valores. Outro aspecto causador de reduções nesses valores são condições adversas ao produto (PEREIRA, 2003).

Tabela 7. Porcentagem obtida de extrato aquoso em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	Extrato Aquoso (%) \pm dp
Café	34,41 \pm 0,007
Casca	39,46 \pm 0,013

De qualquer forma, a associação de resultados encontrados para sólidos insolúveis e de extrato aquoso podem sugerir uma atividade de sabor muito próxima, o que tornaria a adição da casca de café ao pó comercial uma fraude quase despercebida pelo consumidor comum.

5.4 Teor de lipídios

As amostras de café analisadas apresentaram valores de lipídios de acordo aos indicados pela ANVISA (1999), segundo o qual estabelece que para que se obtenha uma bebida de qualidade o café torrado deve conter teor de lipídios entre 8% e 20%. A casca do café apresentou teor de lipídios acima do descrito na literatura. Os resultados obtidos das amostras analisadas estão na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem de lipídios totais em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	Média (%) \pm dp
Café	11,62 \pm 0,39
Casca	4,52 \pm 0,35

Os lipídios presentes nos grãos de café durante a torrefação atuam como peneira seletiva na retenção das substâncias aromáticas do grão, melhorando o aroma e sabor e, conseqüentemente a qualidade do produto (FERNANDES *et al.*, 2003). Desta forma, a utilização desta casca estudada pode contribuir favorável, e indevidamente, para o processo de adulteração do produto comercializado, comprometendo a qualidade da bebida.

5.5 Determinação da lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido

O teor obtido de lignina de Klason na casca torrada está próximo do valor para a casca *in natura* de café arábica, entre 9,3 e 13,6% (LEITÃO, 2005), e abaixo do teor para madeiras duras (17,7%), como o *Eucaliptus regnaus* (FENGEL, 1984), devido à sua pouca degradabilidade durante a torra. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 9. Teor de lignina de Klason e outras substâncias insolúveis em ácido sulfúrico presentes em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	Teor de lignina de Klason e substâncias insolúveis (%) \pm dp
Café	33,50 \pm 0,86
Casca	13,23 \pm 1,49

O teor de lignina de Klason para o café arábica estudado também está próximo do valor encontrado na literatura para outros cafés arábica do Cerrado (MORAIS *et al.*, 2007).

5.6 Determinação da holocelulose

A holocelulose é um polissacarídeo estrutural de grande importância para o café. A Tabela 10 mostra os valores de holocelulose obtidos no presente trabalho. O teores de holocelulose obtidos para o café e para a casca submetidos à torra média estão abaixo dos valores para o café (50-55,0%) descritos na literatura para as amostras *in natura* (CLARK; MACRAE, 1985), e de 62,50% para a casca (BARCELOS, 1997a). O grão de café cru após uma torrefação severa pode conter até 16% de holocelulose, ou seja, sofrer uma redução de 50% (CLARK; MACRAE, 1985).

Tabela 10. Teor de holocelulose em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	Holocelulose (%) \pm dp
Café	47,19 \pm 0,08
Casca	32,15 \pm 0,10

5.7 Análise de Polifenóis

5.7.1 Obtenção dos extrativos com Metanol-água 8:2(v/v)

Os polifenóis são funções orgânicas caracterizadas pela presença de mais de uma unidade de fenol por molécula. Os resultados obtidos para os extrativos polifenólicos do café e da casca são estatisticamente semelhantes aos encontrados no extrato aquoso. O café e a casca apresentaram valores próximos como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11. Rendimento dos extrativos em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	Rendimento (%) \pm dp
Café	34,41 \pm 2,52
Casca	39,46 \pm 0,86

5.7.2 Determinação do teor de fenóis totais pelo método Folin-Ciocalteu

A partir da determinação das absorvâncias para as amostras de ácido gálico, foi traçada uma curva de calibração (Figura 14).

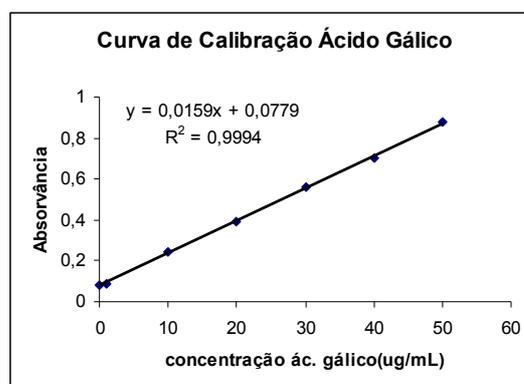


Figura 14. Gráfico da curva de calibração para o ácido gálico.

Os resultados obtidos para o teor de fenóis totais (Tabela 12) mostram que o café apresentou uma quantidade maior de fenóis totais do que a casca. A casca apresentou quase 1/3 a menos de fenóis totais. O maior valor de teor de fenóis totais para o café pode contribuir para a sua maior atividade antioxidante, como observado por MORAIS *et. al* (2008) para cafés arábicas.

Tabela 12. Teor de fenóis totais em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	(mg de fenóis totais/g de café) ± dp
Café	75,99 ± 0,01
Casca	23,63 ± 0,06

Os compostos fenólicos também contribuem significativamente para a formação do aroma do café MENEZES (1994), pois durante a torrefação produzem estruturas voláteis de baixo peso molecular e polímeros (melanoidinas, por exemplo).

5.7.3 Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina

A partir da determinação das absorvâncias para as amostras de concentrações de catequina conhecidas, foi traçada uma curva de calibração (Figura 15).

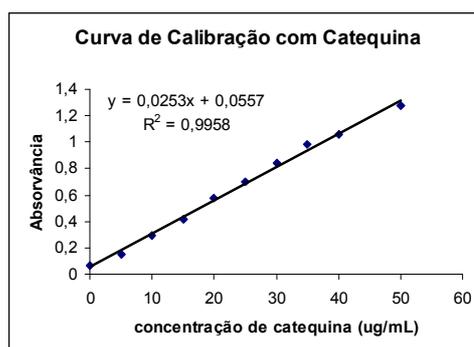


Figura 15. Gráfico da curva de calibração com Catequina.

O teor de proantocianidinas, um dos constituintes responsáveis pelo sabor adstringente da bebida do café, foi maior para a casca. Os valores obtidos estão na Tabela 13.

Tabela 13. Conteúdo de proantocianidinas nas amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	mg de proantocianidinas /g de café ± dp
Café	16,52 ± 0,3
Casca	21,97 ± 0,11

Este resultado pode contribuir significativamente para a perda de qualidade da bebida do café adulterada com palha.

5.8 Determinação de hidroxilas fenólicas e carboxílicas por condutivimetria

A quantidade de ácidos carboxílicos do café depende da variedade e da espécie. A torrefação aumenta a concentração dos ácidos voláteis, principalmente com a degradação dos carboidratos (CLIFFORD, 1985). Para cada gráfico foi determinado o ponto de interseção entre as duas retas, que indica o ponto de equivalência. A Figura 16 mostra um gráfico típico para as titulações condutivimétricas.

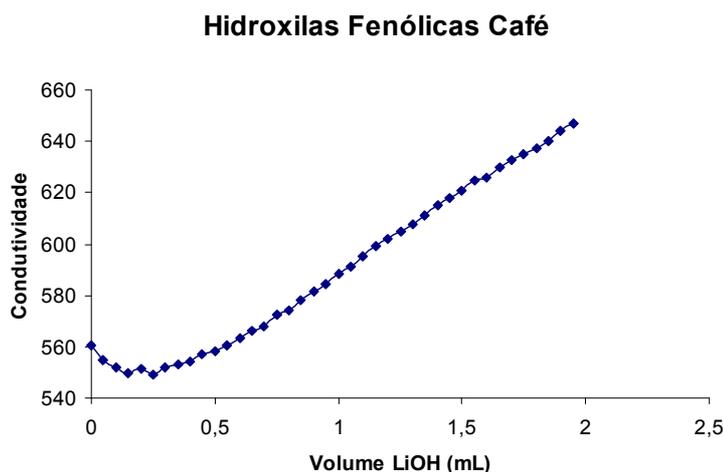


Figura 16. Gráfico característico da titulação condutivimétrica com LiOH das amostras de café torrado.

A casca do café apresentou um maior teor de grupos carboxílicos e hidroxílicos fenólicos do que o café de bebida mole do cerrado (Tabela 14). A acidez da bebida da casca é maior do que a bebida do café. Este fato pode ser atribuído ao alto teor de hidroxilas carboxílicas e fenólicas na casca, contribuindo para um aroma menos flavorizante da bebida feita da casca.

Tabela 14. Conteúdo de grupos hidroxílicos, carboxílicos e fenólicos em amostras torradas de café e casca.

Variável	Café (%) \pm dp	Casca (%) \pm dp
OH _{carboxílico}	0,32 \pm 0,5	0,85 \pm 0,11
OH _{fenólico}	0,96 \pm 0,5	1,08 \pm 0,11
OH _{total}	1,28 \pm 0,5	1,93 \pm 0,11

Fonte: ANDRADE *et al*, 2008.

5.9 Determinação eletrométrica do pH

O café apresentou um valor de pH maior do que a casca (Tabela 15). Isto está de acordo com os teores de hidroxilas totais encontrados para as amostras.

Tabela 15. Valores de pH em amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	pH \pm dp
Café	5,23 \pm 0,268
Casca	4,21 \pm 0,075

As variações do pH com a torrefação podem ser de muita importância na aceitação do produto pelo consumidor. O pH ideal deve estar entre 4,95 a 5,20 (SIVETZ; DESROSIE, 1979), tornando o café palatável, sem excesso de amargor ou acidez.

5.10 Determinação de cafeína por gravimetria

A porcentagem de cafeína obtida pelo método gravimétrico mostra que o café apresenta uma quantidade bem superior de cafeína em comparação à casca, o que torna a bebida da casca uma bebida de baixa aceitação pelo consumidor. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Teor de cafeína em amostras torradas de café e casca.

Amostra	Cafeína (%) \pm dp
Café	3,85 \pm 0,638
Casca	0,81 \pm 0,155

Como a cafeína é termoestável frente à torrefação, o valor encontrado para o teor de cafeína na casca do café está bem próximo ao encontrado por BARCELOS *et al* (2001) que foi de 0,86% de cafeína para a casca crua. Portanto não houve decomposição significativa da cafeína durante a torrefação.

5.11 Análise da atividade antioxidante e cálculo da Concentração Efetiva (CE₅₀)

A medida CE₅₀ é a quantidade necessária de amostras para reduzirem a concentração do radical livre em 50%. Quanto menor a massa de café ou de casca necessária para reagir com o DPPH• CE₅₀ melhor será a atividade antioxidante da sua bebida. A Tabela 17 mostra os valores encontrados, expressos em mg de café (ou casca)/mg de DPPH•.

Tabela 17. Porcentagem de atividade antioxidante das amostras torradas de café e casca.

Amostra torrada	CE ₅₀ (mg de amostra/mg de DPPH•)± dp
Café	1,10 ± 0,05
Casca	6,41 ± 0,05

Os gráficos apresentados nas Figuras 17 e 18 mostram a cinética da reação dos compostos bioativos presentes nos extratos de café e da casca com o radical livre DPPH•.

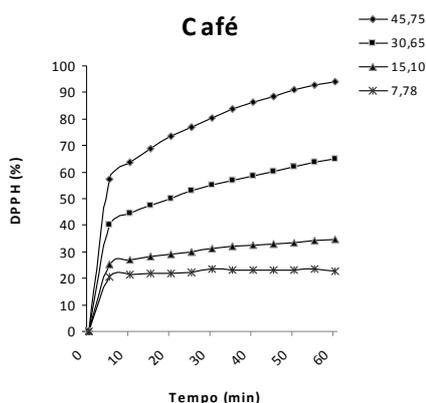


Figura 17. Gráfico da porcentagem de DPPH consumida em diferentes concentrações (mg.L⁻¹) do extrato aquoso do café, em função do tempo.

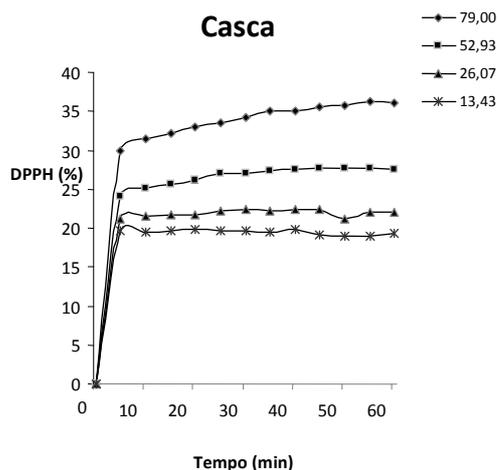


Figura 18. Gráfico da porcentagem de DPPH* consumida em diferentes concentrações (mg.L⁻¹) do extrato aquoso da casca do café, em função do tempo.

Observando-se os dois gráficos, percebe-se que o consumo de DPPH* foi maior para o café, o que indica que o poder antioxidante do café é maior que o da casca. A atividade antioxidante poderia servir de parâmetro para avaliar se bebidas de café se encontram adulteradas, uma vez que a palha contribuiria para um maior consumo do radical livre DPPH*.

5.12 Extração do óleo essencial

A identificação dos constituintes voláteis do café e da casca foi obtido pelo método de extração por arraste de vapor em aparelho Clevenger modificado (SILVA, 2003). As quantidades de óleo essencial encontradas para o café arábica e para a casca na torra média são respectivamente: $2,256g \pm 0,8$ (4,5% em massa) e $1,937g \pm 1,2$ (3,8% em massa). A quantidade de óleo essencial do café é superior ao da casca e está dentro dos valores encontrados para outros cafés submetidos à torra média (MORAIS *et al.* 2007). Isto sugere que o café possui mais compostos voláteis que a casca.

5.12.1 Análise por CG/EM do óleo essencial (compostos voláteis) do café e da casca

A Tabela 18 apresenta os principais compostos voláteis encontrados nas análises do óleo essencial da casca e do café e suas quantidades em porcentagem (m/m de óleo essencial), a partir dos cromatogramas de CG/EM das duas amostras (Figuras 19 e 20, respectivamente).

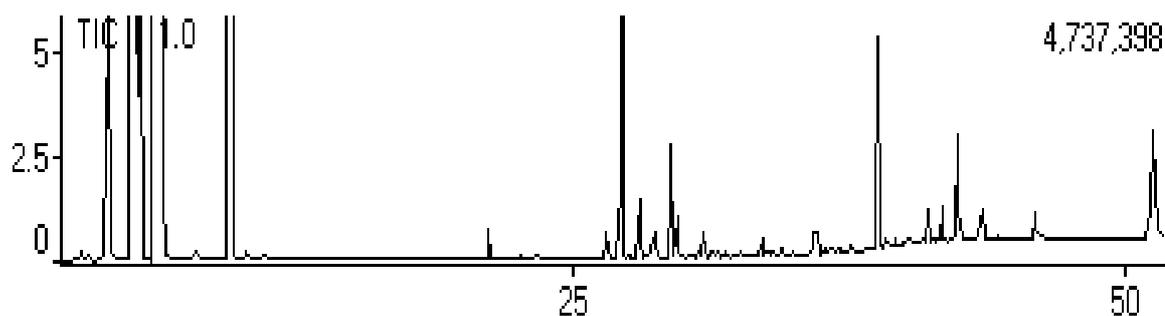


Figura 19. Cromatograma obtido por CG/EM do óleo essencial da amostra de casca torrada.

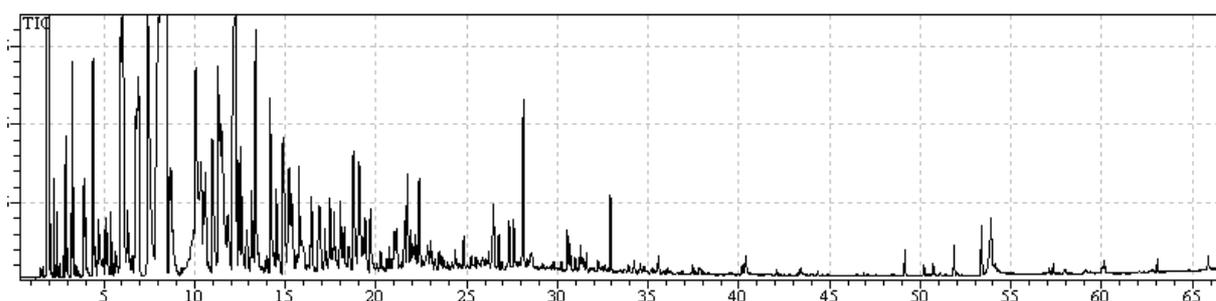


Figura 20. Cromatograma obtido por CG/EM da amostra de café torrada.

A composição química do óleo essencial da amostra de café analisada é semelhante às outras análises encontradas na literatura (NASCIMENTO *et al.*, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2006; MORAIS *et al.* 2007). Os principais compostos encontrados no café são voláteis derivados da piridina em concentração baixa (associado ao odor desagradável), pirazinas e derivados: associado ao aroma de éter (2,6-dimetilpirazina) e aroma de nozes (2-etil-3-metilpirazina), furfural, furanonas e derivados. As furanonas apresentam aroma de caramelo, mas não foram encontrados relação da sua presença no impacto no aroma final da bebida. Foram encontrados também outros compostos de menor concentração nas duas amostras.

No café e, surpreendentemente, na casca foi encontrado o odorante potente beta-damascenona, considerada uma das substâncias de impacto no aroma final do café torrado (CZERNY; GROSCH, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2006), além de derivados da furanona e furfural (TRUGO; MOREIRA, 2000).

Tabela 18. Principais compostos voláteis identificados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM) presentes nas amostras torradas de casca e café.

TR (min.)	COMPOSTO	(% do Pico*	
		CASCA	CAFÉ

3,58	Acetato de metila	nd	1,92
3,87	2-butanona	nd	2,50
3,94	Acetona	6,91	3,92
14,07	Piridina	nd	10,00
20,05	Metilpirazina	nd	3,40
21,29	2-Metil-tetrahidrofuran-3-ona	1,74	2,92
22,55	2,5-dimetilpirazina	nd	1,47
22,80	2,6-dimetilpirazina	nd	1,61
23,07	Etilpirazina	nd	2,11
23,48	2,3-dimetilpirazina	nd	2,62
24,80	2-etil-6-metilpirazina	nd	1,30
24,98	2-etil-5-metilpirazina	nd	1,00
25,34	Trimetilpirazina	nd	1,42
25,40	2-etil-3-metilpirazina	nd	1,07
26,56	Óxido de linanol	1,09	nd
27,26	Furfural	6,05	2,02
27,13	2- acetilfurano	2,40	2,11
28,81	Linalol	1,09	0,82
29,52	5- metilfurfural	4,36	3,03
29,82	Ciclopent-2-en-1,4-diona	1,74	nd
31,02	Álcool furfúrico	1,09	3,37
31,689	Beta-damascenona [#]	0,15	0,27
35,98	2- acetilpirrol	1,09	nd
36,15	Miristato de metila	0,87	nd
38,84	Palmitato de metila	8,29	3,00
41,79	Elaidato de metila	5,24	nd
42,52	Linolelaidato de metila	7,86	nd
43,60	Linolenato de metila	3,27	nd
46,02	Ácido mirístico	5,89	nd
51,34	Ácido palmítico	16,15	2,64

* área acima de 0,8%, exceto beta-damascenona; % - concentração relativa à área total; nd - não detectado; [#] - odorante de forte impacto; T.R. - tempo de retenção.

A acetona e o furfural se encontram em altas concentrações na amostra de casca de café. A acetona apresenta-se na casca com uma concentração mais de 1,6 vezes maior do que no café, e o furfural apresenta-se mais de 3,0 vezes maior também na amostra de casca do que na amostra de café. Estes compostos poderiam ser utilizados como padrão químico para detectar adulteração de amostras de cafés comerciais contaminados com a casca.

Pode-se observar também que a maioria dos principais compostos voláteis responsáveis pelo aroma do café saiu no cromatograma com tempos de retenções até 35 min, e no cromatograma da casca de café os compostos voláteis responsáveis pelo aroma saíram, principalmente, após 30 min. Estes compostos são, em sua maioria, ácidos graxos e ésteres derivados que pouco contribuem para o aroma final da bebida.

5.13 Análise dos compostos bioativos (cafeína, trigonelina, ácido cafeico e ácido clorogênicos) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) da casca de café

A quantificação dos componentes foi feita com base na curva de calibração (Figuras 21, 22, 23 e 24) de cada substância, com uso de padrões analíticos para cada composto (MORAIS, 2009). Os cromatogramas obtidos pela injeção dos padrões seguem nas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29.

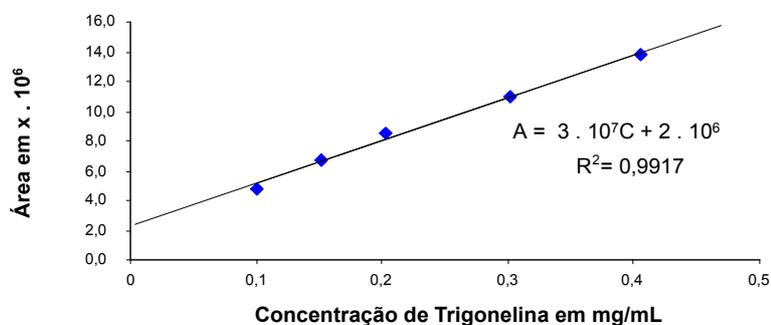


Figura 21. Gráfico da curva de calibração para o padrão de trigonelina.

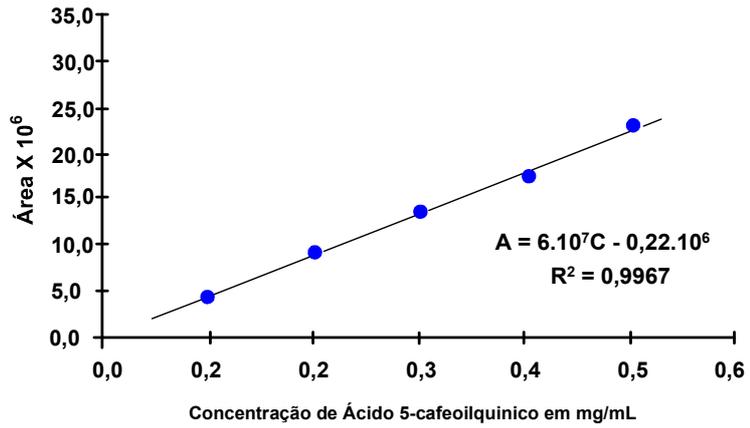


Figura 22. Gráfico da curva de calibração para o padrão de 5-CQA.

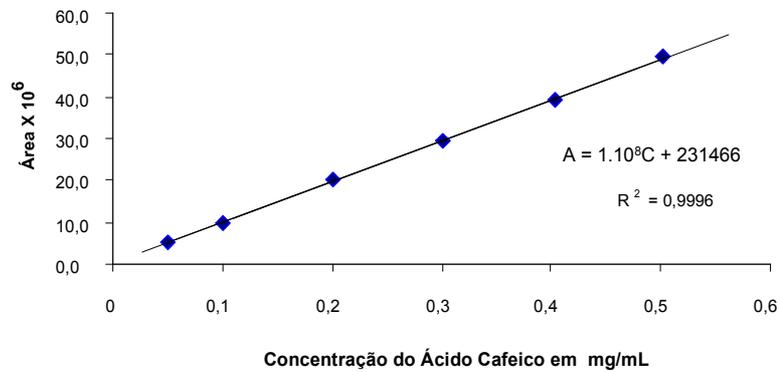


Figura 23. Gráfico da curva de calibração para o padrão de ácido cafeico.

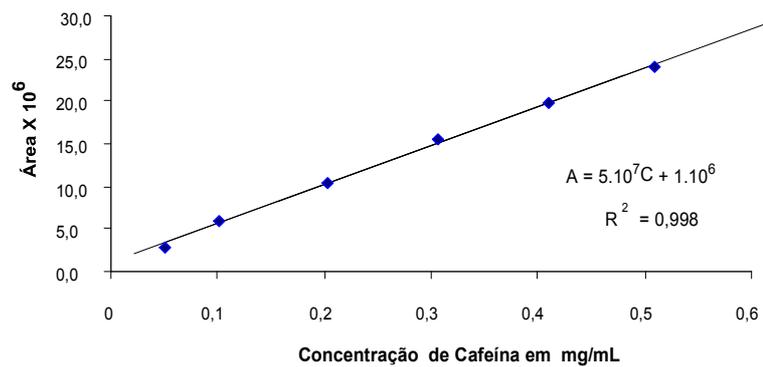


Figura 24. Gráfico da curva de calibração para o padrão de cafeína.

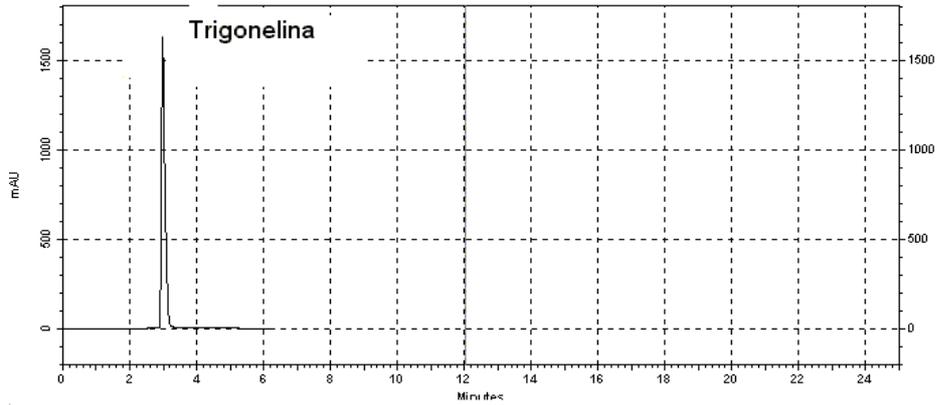


Figura 25. Cromatograma do padrão de trigonelina obtido por CLAE em 213 nm.

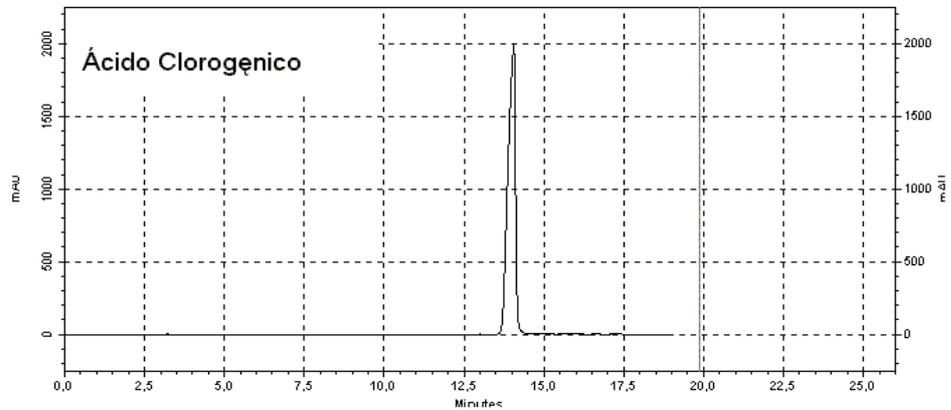


Figura 26. Cromatograma do padrão do 5-CQA obtido por CLAE em 323nm.

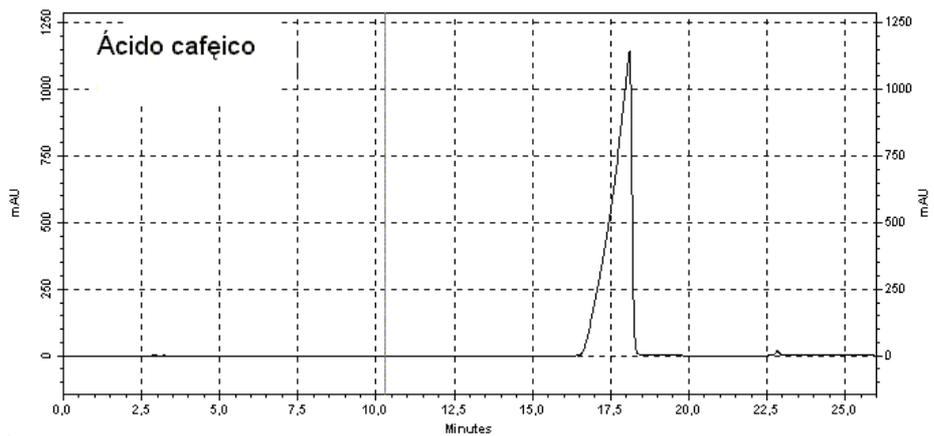


Figura 27. Cromatograma do padrão de ácido cafeico obtido por CLAE em 310nm.

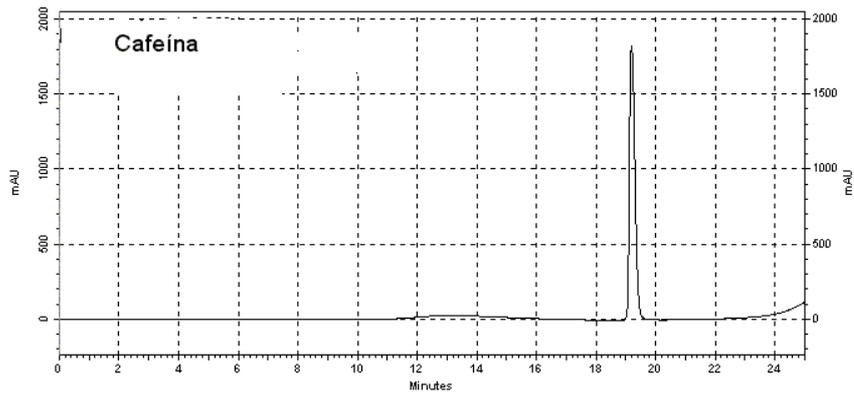


Figura 28. Cromatograma do padrão de cafeína obtido por CLAE 269nm.

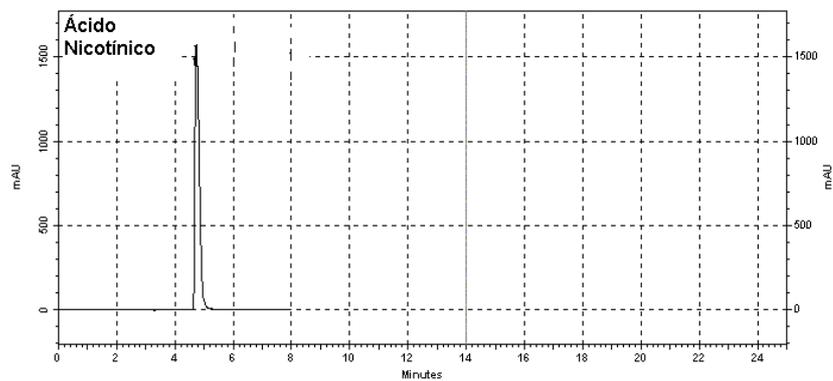


Figura 29. Cromatograma do padrão de ácido nicotínico obtido por CLAE em 223nm

Após a injeção dos padrões foram analisadas as amostras do café e casca. As Figuras 30 e 31 mostram os cromatogramas da casca e do café, analisados.

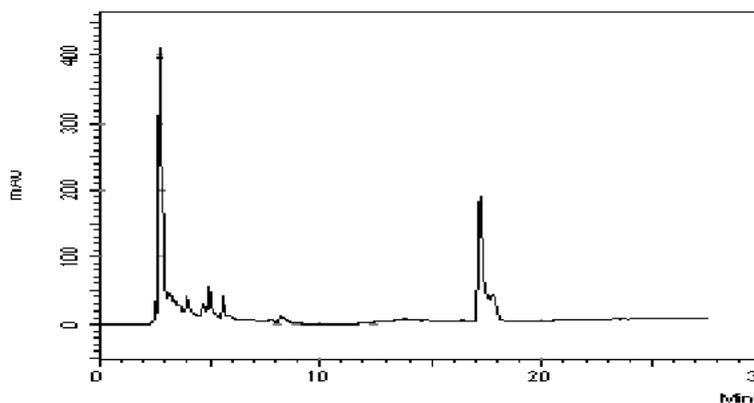


Figura 30. Cromatograma típico de CLAE da casca de café.

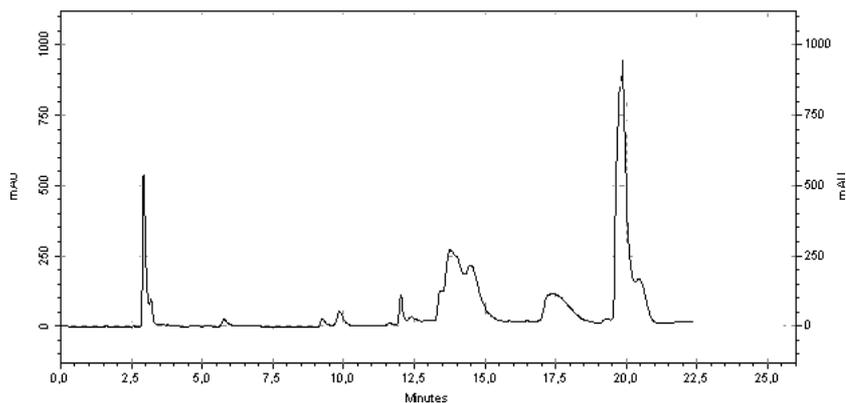


Figura 31. Cromatograma típico de CLAE para o café arábica (ANDRADE, 2008).

Pela análise de CLAE do café foram observados os picos característicos dos seus compostos bioativos: trigonelina (T.R.= 2,9 min), ácidos clorogênicos (13,8; 14,5 e 17,6 min) e cafeína (19.8 min) confirmados tanto pelo T.R quanto pelos espectros de UV da amostra (Fig. 39 e 40, anexo A). Entretanto, no cromatograma da casca só foram observados dois picos (T.R. em 2,7 e 17,2 min) identificados como trigonelina e cafeína, respectivamente, conforme cromatogramas de Ultra-Violeta (Figuras 39 e 40, no ANEXO A).

A concentração de cafeína é 3,4 vezes maior no café e está dentro dos valores encontrados na literatura (MORAIS *et al*, 2008; 2009), entretanto o teor de cafeína obtido por este método foi menor do que o obtido por gravimetria. Para a casca do café a concentração está dentro da faixa descrita na literatura para a casca verde (LEITÃO *et al*. 2005).

A concentração de trigonelina no café está dentro dos valores descritos na literatura (MORAIS *et al*, 2008; 2009), e está em maior concentração na casca. Não há dados na literatura para o teor de trigonelina na casca do café. O ácido cafeíco é um dos produtos da degradação térmica que o ácido 5-cafeoilquínico sofre durante a torrefação. Não foi observada a presença de ácidos clorogênicos nem de ácido cafeíco na amostra de casca (Tabela 19).

Tabela 19. Teor (%) de constituintes bioativos identificados através da CLAE para as amostras torradas de café e casca (ANDRADE, 2009a).

Compostos	Tempo de Retenção	Amostra (mg/g de café) ± dp	
	(min)	Café	Casca
Trigonelina	2,9	12,5 ± 0,68	-
	2,7	-	17,8 ± 1,2

Ácidos clorogênicos	13,8	$5,1 \pm 0,68$	nd
	14,5	$11,7 \pm 0,68$	nd
	17,6	$5,31 \pm 0,68$	nd
Cafeína	19,8	$2,7 \pm 0,68$	-
	17,2	-	$0,8 \pm 1,2$
Ácido cafeíco	19,3	$0,37 \pm 0,68$	nd

nd – não detectado

O teor de cafeína determinado por CLAE para a amostra de café foi menor ($2,7 \pm 0,68$) do que o teor encontrado pelo método gravimétrico ($3,85 \pm 0,683$). Já para a casca, os valores foram bem próximos para ambos os métodos.

5.14 Análises da ação alelopática da casca do café

Com o objetivo de observar a ação alelopática da casca de café sobre erva daninha na lavoura cafeeira, foi realizada a avaliação fitotóxica dos extratos através de ensaios pré-emergentes, avaliando-se os seguintes parâmetros: germinação de sementes de *Panicum maximum*, crescimento da raiz e crescimento da parte aérea da planta (ANDRADE *et al.*, 2009b). Em seguida foi feita a identificação dos metabólitos secundários presentes no extrato em diclorometano da casca de café. A mesma avaliação foi feita para o extrato da borra do café. A análise por cromatografia gasosa com detetor ECD prévia da casca de café torrada não revelou a presença de agrotóxicos que pudessem interferir nesta avaliação (Figura 41, Anexo A).

As propriedades fitotóxicas testadas do extrato em diclorometano da casca e da borra do café causaram reduções significativas na germinação da semente do capim colônia (Figura 32). Os dois extratos foram mais eficientes na inibição com a concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nas concentrações de 50 e $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ o extrato da borra do café foi mais eficiente. O extrato da casca foi mais eficiente do que o extrato da borra na concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$.

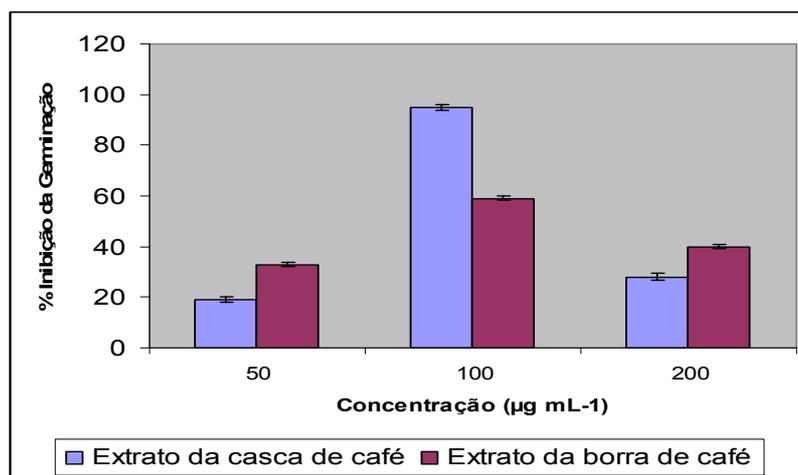


Figura 32. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da casca e da borra de café sobre a inibição da germinação de sementes *Panicum maximum* (ANDRADE *et al.*, 2009b).

Nos testes pós-emergentes com o extrato em diclorometano da casca de café todas as concentrações estudadas resultaram em reduções significativas no crescimento da raiz e da parte aérea da planta daninha monocotiledônea *Panicum maximum*, popularmente conhecida como capim-colonião (Figura 37, Anexo A). Na concentração de 50 e de 100 µg mL⁻¹ forma observadas as maiores porcentagens de inibição de germinação. Para a inibição da parte aérea a concentração de 100 µg mL⁻¹ foi a mais eficiente.

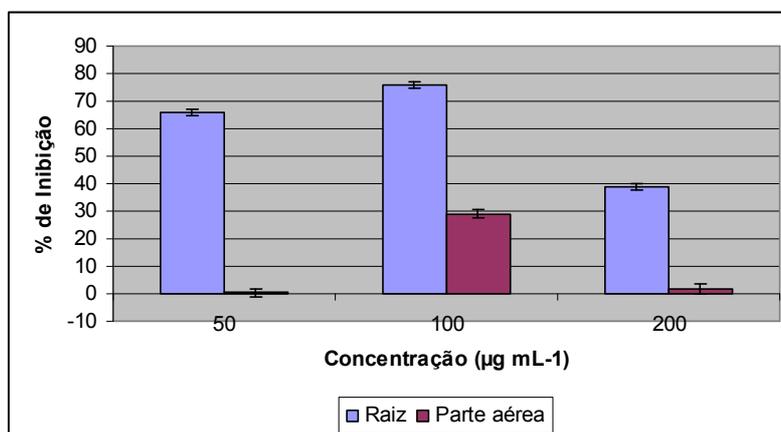


Figura 33. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da casca de café no desenvolvimento da raiz e parte aérea das sementes de *Panicum maximum* (ANDRADE *et al.*, 2009a).

Nos testes pós-emergentes com o extrato em diclorometano da borra do café na inibição do desenvolvimento da raiz, a concentração de 100 µg mL⁻¹ foi a mais eficiente. Para a parte

aérea as três concentrações foram bastante eficientes, notadamente acima de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. A ação alelopática de extratos aquosos pode ser tanto inibitória como estimulante ao crescimento de plantas (MAY *et al.*, 2008).

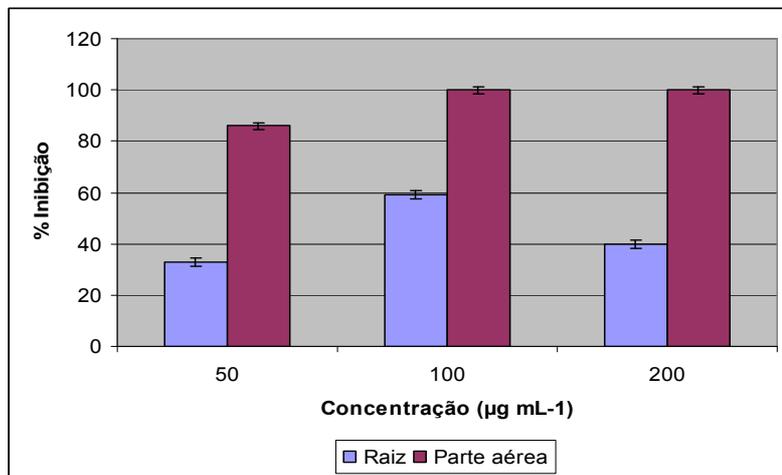


Figura 34. Efeito da concentração do extrato em diclorometano da borra do café no desenvolvimento da raiz e parte aérea de *Panicum maximum* (ANDRADE *et al.*, 2009a)

Portanto, a ação alelopática da casca foi mais eficiente para a inibição do desenvolvimento da raiz (na concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$), enquanto que na inibição do desenvolvimento da parte aérea a ação alelopática da borra do café foi mais eficiente (na concentração de 100 e $200 \mu\text{g mL}^{-1}$). Estes resultados concordam com estudos anteriores com a casca de café sobre o controle da planta daninha caruru-de-mancha (*Amarantus viridis* L.) em lavouras de café (SANTOS *et al.*, 2001), e apresentam grande importância para o cultivo do café, uma vez que, controlando o desenvolvimento da raiz da planta daninha, observa-se que mais nutrientes para o cafeeiro são disponibilizados.

5.14.1 Identificação qualitativa dos metabólitos secundários presentes no extrato diclorometano da casca de café.

Os ensaios qualitativos de metabólitos secundários mostraram a presença de flavonóides, alcalóides, cumarinas, triterpenos e/ou esteróide, saponinas, polifenóis e ausência de agliconas antraquinônicas, conforme ilustrado pela Tabela 20.

Tabela 20. Identificação qualitativa dos metabólitos secundários do extrato em diclorometano da casca de café.

Classes de compostos orgânicos	Reagente	Resultado
Flavonóides	AlCl ₃ 5%	Positivo
Alcalóides	Dragendorff	Positivo
Cumarinas	KOH 5%	Positivo
Agliconas antraquinônica	Borntrager	Negativo
Triterpenos/esteróides	Lieberman-Buchard	Positivo
Saponinas	Vanilina	Positivo
Polifenóis	Cloreto férrico 2%	Positivo
Taninos	Cloreto férrico 2%	Positivo

Foi identificada a presença de triterpenos e/ou esteróides. Os triterpenóides são produtos naturais pertencentes à classe dos terpenos. Os mais comuns encontrados no café são diterpenos (cafestol, caveol) (ANDRADE *et al.*, 2009b). Foram identificados flavonóides que são uma classe de compostos naturais de considerável interesse científico e terapêutico. A quercetina (3,5,7,3'-4'-pentahidroxiavona) é o principal flavonóide presente na dieta humana. No café são encontrados os flavonóides caempferol e quercetol (40%).

Para CLIFFORD (1985), a presença de compostos fenólicos no café em quantidades maiores podem resultar na queda da qualidade, devida a sua adstringência, interferindo no seu sabor. Estes compostos, principalmente os ácidos caféico e clorogênicos, exercem ação protetora, antioxidante dos aldeídos.

A presença de cumarinas e saponinas também foi confirmada através dos testes qualitativos. Estes metabólitos secundários podem ser os responsáveis pela grande poder alelopático exibido pela casca, a exemplo do que foi observado pelo extrato metanólico da raiz e caule do *Cenchrus echinatus* (Tibet), utilizado na germinação de sementes e no desenvolvimento da raiz e parte aérea de diversas plantas daninhas (SANTOS, 2007).

5.14.2 Análise de CG/EM dos componentes voláteis do extrato em diclorometano da casca e da borra do café

A borra do café apresenta atividade alelopática. Com o objetivo de comparar os componentes presentes na borra do café com os componentes da casca do café os seus extratos

em diclorometano foram analisados por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (Figuras 35 e 36).

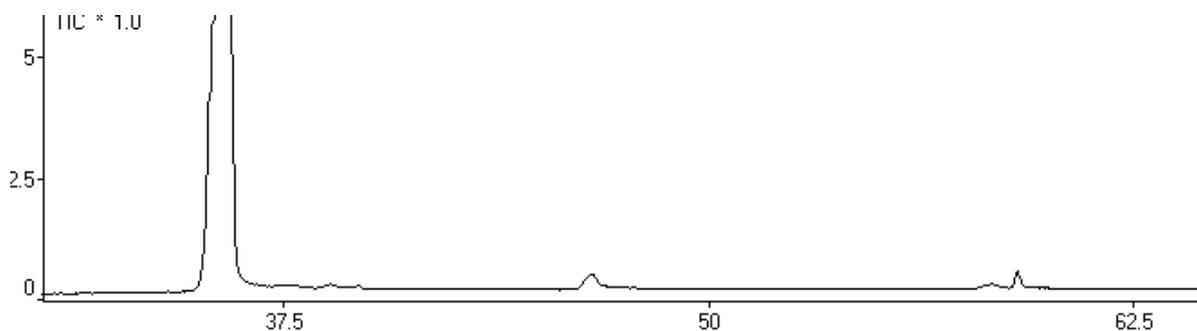


Figura 35. Cromatograma em diclorometano de CG/EM do extrato da borra de café (*Coffea arabica*) do cerrado mineiro.

Um total de 03 picos mais representativos foi tentativamente identificado. Outros constituintes presentes no extrato não puderam ser identificados. A Tabela 21 apresenta os constituintes químicos identificados presentes na borra do café.

Tabela 21. Principais compostos identificados por CG/EM no extrato em diclorometano da borra de café.

Pico	Tempo de retenção	Composto	%
1	36,15	Cafeína	98,33
2	46,52	Éster de ácido graxo n.i	0,67
3	59,13	Ácido de cadeia longa n.i	1,00

* Solvente; ni – não identificado; % - concentração relativa à área total.

A Figura 36 apresenta o cromatograma extrato em diclorometano da casca de café. Pode-se verificar a presença de cafeína e de ácidos graxos de cadeia longa (Tabela 24). Estudos comprovam que a cafeína possui atividade larvicida (contra o mosquito da dengue) e inseticida (LARANJA, 2003).

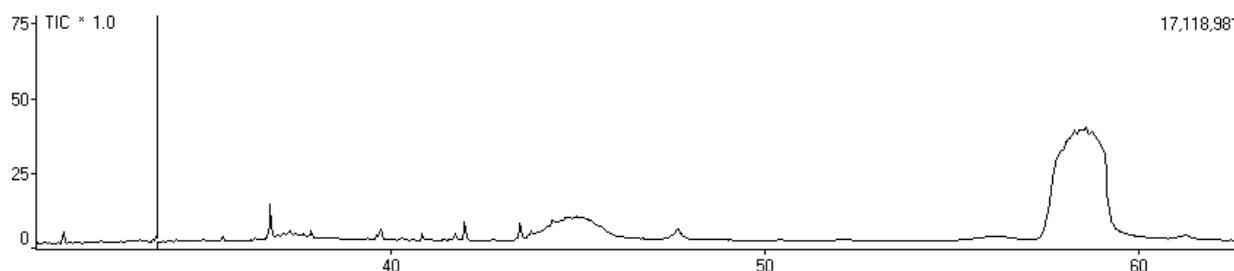


Figura 36. Cromatograma em diclorometano de CG/EM da casca de café (*Coffea arabica*) do cerrado mineiro.

A partir deste cromatograma foram identificados 06 compostos (Tabela 22), permanecendo alguns não identificados. Todos os compostos são conhecidos na área de produtos naturais. Entretanto estes compostos não são associados àqueles para o controle de pragas agrícolas.

Tabela 22. Principais compostos identificados por (CG/EM) no extrato em diclorometano da casca torrada do café (ANDRADE, 2009c).

Picos	Tempo de retenção (min)	Composto	%
1	34,56	n.i	1,26
2	34,84	n.i	0,95
3	36,77	éster metílico de ácido palmítico	1,46
4	39,74	éster metílico de ácido graxo n.i	0,97
5	40,83	éster metílico de ácido graxo n.i	0,99
6	41,71	n.i	1,34
7	41,97	éster metílico de ácido linoleato	1,64
8	43,45	n.i	0,99
9	43,75	éster metílico de ácido lineilaidato	1,01
10	58,50	ácido palmítico	40,87

% - concentração relativa à área total

O extrato apresenta um alto teor de ácidos graxos e de seus ésteres, que pouco contribuem atrativamente para o aroma da bebida (cheiro de ranço), furano (1,22%), e em menor concentração outros compostos presentes habitualmente em cafés. Na borra do café foi encontrado quase que exclusivamente a cafeína, o que pode ter contribuído para não germinação do capim-colonião.

6 CONCLUSÕES

Verificou-se que a composição química da casca de café é diferente do pó de café em todos os parâmetros estudados.

O teor de umidade da casca torrada (próximo do café torrado) e os resultados menores para a casca dos teores macromoleculares (lipídeos, lignina de Klason e holocelulose) podem permitir uma boa formulação entre o café e a sua casca. A bebida da casca possui menos precipitados, menos cafeína, e é mais ácida do que a bebida do café. A acidez superior da casca pode explicar o gosto ligeiramente amargo normalmente encontrado em muitos cafés adulterados com a casca.

Os resultados próximos de extrato aquoso, de extrativos polifenólicos e de proantocianidinas podem sugerir uma atividade de sabor próxima entre a bebida da casca e a bebida do café, o que explicaria a adição da casca de café ao pó comercial.

O conteúdo de fenóis totais muito superior no café, bem como dos compostos bioativos analisados por CLAE, explica a maior atividade antioxidante observada para a bebida do café. O teor de cafeína obtido por CLAE para o café foi menor do que o obtido por gravimetria. Já para a casca, os teores foram próximos nos dois métodos.

A composição química do óleo essencial da amostra de café analisada por CG-EM é semelhante às outras análises de cafés encontrados na literatura. Na casca foram encontrados um alto teor de lipídeos que contribui para a formação de ácidos graxos, que desenvolvem aroma de “mato queimado, ranço”, pouco atrativo para o consumidor, pouco contribuindo para o aroma final. O alto teor do composto volátil furfural (mais de 3,0 vezes) na casca poderia servir como um marcador químico para adulterações.

Por estas análises acima, pode-se concluir que a casca possui características químicas indesejáveis para o consumo.

Com relação aos ensaios de atividade alelopática, os extratos da casca e da borra de café apresentaram consideráveis comportamentos inibitórios no processo de crescimento da raiz e da parte aérea da planta daninha *Panicum maximum* (capim-colonião) utilizada para os testes.

A ação alelopática do extrato da casca foi mais eficiente para a inibição do desenvolvimento da raiz (na concentração de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$), enquanto que na inibição do desenvolvimento da parte aérea a ação alelopática do extrato da borra do café foi mais eficiente (na concentração de 100 e 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O grande poder alelopático exibido pela casca pode estar associado com a presença confirmada dos metabólitos secundários flavonóides,

alcalóides, cumarinas, triterpenos e/ou esteróide, saponinas e de polifenóis, além da cafeína, sugerindo a sua utilização como coadjuvante no controle da planta daninha capim-colonião.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Sugere-se para o futuro o estudo de microscopia eletrônica desta casca de café, o estudo dos metabólitos secundários da borra do café, o estudo de massas das amostras por ionização eletrospray (ESI-MS), bem como uma comparação com cascas de cafés orgânicos, dentre outros,, utilizando quimiometria, com os parâmetros que foram estudados aqui.

REFERÊNCIAS

ADELL, E. A. A. Contribuição ao estudo de absorvedores enzimáticos de oxigênio na conservação de café torrado e moído. Campinas. 1995. 57f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

AERTS, R. J.; SOEIJER, W.; VANDERMEIJDEN, E.; VERPOORTE, R. Allelopathic Inhibition of Seed – Germination By Cinchona Alkaloids. **Phytochemistry**, v.30, n.9, p. 2947-2951, 1991.

ALMEIDA, F. S. de. Controle de plantas daninhas em plantio direto. Londrina. **Instituto Agrônomo do Paraná**, 34 p, 1991a.

ALVES, R. M. V.; MORI, E. E.; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Café torrado e moído em embalagens inertizadas. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2000, Poços de Caldas. Resumos Expandidos: Brasília: EMBRAPA CAFÉ, 181p, 650-653, 2000.

ALVES, B. H. P. Análise comparativa da composição química de cafés do cerrado mineiro e do sul de Minas Gerais. 2004. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

ALVES, C. C. F.; ALVES, J. M.; SILVA, T. M. S. S.; CARVALHO, M. G.; NETO, J. Atividade alelopática de alcalóides glicosilados de *Solanum crinitum* Lam. **Floresta e Ambiente**. v. 10, n.1, p.93 - 97, jan./jul. 2003.

ALVIM, M. I. DA S. A.; JÚNIOR, L. B. O.; SANTOS, D. F. Competitividade da produção de café na região do cerrado de Minas Gerais. In: Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural., 2004.

AMBONI, R. D. M. C.; DE FRANCISCO, A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes em café torrado e moído. **Ciênc. e Tecnol. Aliment**, São Paulo, v. 19, n. 3, 1999.

ANDERSEN, L. F. Consumption of coffee is associated with reduced risk of death attributed to inflammatory and cardiovascular diseases in the Iowa Women's Health Study. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.83, n.5, p. 1039-1046, 2006.

ANDERSON, B. A.; SHIMONI, E.; LIARDON, R.; LABUZA, T. P. The diffusion kinetics of carbon dioxide in fresh roasted and ground coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p.71-78, 2003.

ANDRADE, A. P. S., MARTINS, C. M, AQUINO, F. J. T., MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R.; Atividade antioxidante de um café arábica do Cerrado Mineiro e de sua casca submetidos a torra média. In: XXII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2008.

ANDRADE, A. P. S.; AQUINO, F. J. T.; CHANG, R.; ALVES, B. H. P.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, P. G. Comparação do perfil cromatográfico de grãos de café (*Coffea arabica*) torrado e de sua palha por CLAE. In: XXXII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, Ceará, 2009.

ANDRADE, A.P.S.; MELO, P.G.; AQUINO, F.J.T.; CHANG, R.; MORAIS, S.A.L.; SANTOS, D.Q., HERNANDES-TERRONES, MG. Avaliação do potencial alelopático e efeitos fitoquímicos obtidos da casca de café (*Coffea arabica*). In: XXXII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, Ceará, 2009.

ANDRADE, A.P.S.; AQUINO, F.J.T.; MORAIS, S.A.L.; ALVES, B.H.P.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R.. Determinação dos compostos voláteis presentes em uma amostra de café (*Coffea arabica*) do Cerrado de Minas Gerais e em sua palha. In: XXXII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, Ceará, 2009.

ANESE, M.; NICOLI, M. C. Antioxidant properties of ready-to-drink coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 942-946, 2003.

ANJOS, V. D. A; STROPPIA, C. T.; MEZEZES, H. C. Estabilidade de café torrado e moído. **Ciênc. Tecnol. de Aliment.**, Campinas, v.33, n.2, p.139-145, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Brasil. Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999; Diário Oficial da União, 29 abr 1999.

ARAÚJO, R. da C.; SOUZA, R. J. de; SILVA, A. M.; ALVARENGA, M. A. R. Efeitos da cobertura morta do solo sobre a cultura do alho (*Allium sativum*). **Ciência e Prática**. v. 17, n. 3, p. 228-233, jul-set. 1993.

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S. A. R.; CORREA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesq. Agropec. Bras.** v.37, n.2, 2002.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Official methods of the association of official analytical chemists. 15. ed, p. 684. Washington: [s.n], 1990.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (A.O.A.C.); Official and Tentative methods of Analysis, Association of Official Agricultural Chemists, 6th ed., Pennsylvania, 1945.

BAESSO, M. L.; SILVA, E. C. DA.; VARGAS, H.; CORTEZ, J. G.; PELZL, J. Use of electron spin resonance for the determination of staling of roast coffee in polyethylene bag packs. **Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung**. v.191, p.24-27, 1990.

BARCELOS, A. F., ANDRADE, I. F., TIESENHAUSEN, I. M. E. V. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados. I - Resultados do primeiro ano. **R. Bras. Zootec.** v.26, n.6, p. 1208-1214,1997a.

BARCELOS, A. F., ANDRADE, I. F., TIESENHAUSEN, I. M. E. V.. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados. I - Resultados do segundo ano. **R. Bras. Zootec.** v.26. n. 6, p. 1215-1221, 1997b.

BARCELOS, A. F.; PAIVA, P. C. A.; PÉREZ, J. R.. Fatores antinutricionais da casca e da polpa desidratada de café (*Coffea arábica* L.) armazenada em diferentes periodos. **R. Bras. Zootecnia**, vol.30, n.4, p. 1325-1331, 2001.

BARTHOLO, G. F.; GUIMARÃES, P. T. G. Cuidados na colheita e preparo do café. **Informe Agropecuário**, v.18, n.187, p. 33-42, 1997.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E. E BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*. **Food Science and Technology**. v. 28, p.25-30,1995.

BRESSANI, R.; ESTRADA, E.; JARQUIN, R. Pulpa e pergaminho de café. Composición química y contenido de aminoácidos de la proteína de la pulpa. **Turrialba**. v.22, n.3, p.299-304, jul-set. 1972.

BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry*, Interscience P. Ed., New York, 1967, p. 808.

CABRAL, A. C. D.; FERNANDES, M. H. C. Embalagem para café torrado e café torrado e moído. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.19, n.1, p.1-19, jan-mar, 1982.

CAIELLI, E. L. Uso da palha de café para ruminantes. **Informe Agropecuário**. v. 10, n. 119, p. 36-38, 1984.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Ciên. Tecnol. Aliment.** São Paulo, v.8, n.4, out-dez, 1998.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; SOUZA, S. M. C. **Informe Agropecuário da Empresa de Pesquisa Agropecuária.** v. 18, n. 5, 1997.

CHÁFER, M.; ORTOLÁ, M. D.; CHIRALT, A. Estabilidade del café tostado durante el periodo de consumo. **Alimentaria.** v.6, p.123-128, 1998.

CHOU, C. H. Roles of allelopathy in plant biodiversity and sustainable agriculture. **Critical Reviews in Plant Science.** v.1, p. 609-639, 1999.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. *Coffee.* Londres: Elsevier , v.1, n.2, 1985.

CLIFFORD, M. N.; WILSON, K. C. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: **Coffee, botany:** biochemistry and production of beans and beverage. London: Croom Helm, 1985. p. 305-359.

COSTA, R. S. C.; SANTOS, J. C. F.; LEÔNIDAS, F. C. Alternativas de manejo de plantas daninhas para a cultura do café em Rondônia. EMBRAPA/RO, Comunicação Técnica n. 201, p 1-4, 2001.

CZERNY, M., GROSCH, W. Potent odorants of raw arabica coffee. Their changes during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.48, n.3, p.868-872, 2000.

DA PORTO, C.; NICOLI, M.C.; SEVERINI, C.; SENSIDONI, A.; LERICI, C.R. Study on physical and physicochemical changes in coffee beans during roasting. Note 2. **Journal of Food Science,** v.3, p.197-207, 1999.

DART, S. K.; NURSTEN, H. E.; In *Coffee Chemistry* (vol. 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; **Elsevier Applied Science Publishers;** London, p. 241, 1985.

DE LAU, L. M. L.; BRETELER, M. M. B. Epidemiology of Parkinson's disease. **Lancet Neurology,** v.5, n.6, p. 525-535, 2006.

DE MARIA, C.A.B.; MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova,** vol.30, n.1, 99-105, 2007.

DOREA, J. G.; DA COSTA, T. H. M. Is coffee a functional food? **British Journal of Nutrition**, v. 93, p. 773-782, 2005.

DUNFORD, B.H. Oxidations of iron (II)/(III) by hydrogen peroxide: from aqueous to enzyme. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 233, p. 311-318, 2002.

DUTRA, E.R.; OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; FERRAZ, V.P.; AFONSO, R.J.C.F. A preliminary study on the feasibility of using the composition of coffee roasting exhaust gas for the determination of the degree of roast. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p.241-246, 2001.

ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Sample handling and analysis of allelochemical compounds in plants. **Trends in analytical chemistry**, v.20, n.10, p.584-590, 2001.

ENCARNAÇÃO, R. O; LIMA, D. R. Café & saúde humana. **Embrapa Café**. Brasília, 64p, abr. 2003.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613p.

FERNANDES, S. M.; PINTO, N. A. V. D.; DE CARVALHO, V. D.; PEREIRA, R. G. F. A. Avaliação química da qualidade dos grãos de café torrados de duas cooperativas do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Armazenamento, Especial Café**. Viçosa. v.3, p.35-38, 2001.

FERNANDES, M. S.; PEREIRA, A. F. G. R.; PINTO, D. V. A. N. NERY, C. M., PÁDUA, M. R. F. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de café arábica (*Coffea arabica L.*) e conilon (*Coffea canephora Pierre*) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 5, p. 1076-1081, 2003.

FILHO, E. D.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYS, V. L. **Ciênc. Agrotec**. v.24, n.1, p.225-2320, 2000.

FILHO, R. E. Degradabilidade in situ da matéria seca, proteína bruta e da fibra em detergente neutro da casca de café e desempenho de novilhos mestiços em fase de recria. 1989. 55f. Dissertação (Mestrado em Nutrição de Ruminantes), Universidade Federal de Lavras, Lavras. 1998.

FISCHER, N. H.; WEIDENHAMER, J. D. AND BRADOW, J. M. Inhibition and Promotion of germination by several sesquiterpenes. **Journal of Chemical Ecology**, v. 15, n. 6, p. 1785-1791, 1989.

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S DE.; BORGES, M. L. A; VITORINO, M. D. Evolução da composição do extrato aquoso de café durante o processo de torrefação. **Revista Brasileira de Armazenamento, Especial Café**, v.2, p.37-47, 2001.

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; VITORINO, M. D. Efeito da taxa de aquecimento na evolução da perda de massa e teor de umidade de grãos de café durante a torra. **Revista Brasileira de Armazenamento, Especial Café**, v. 4, p.3-8, 2002.

FURUSHO, I. F. Efeito da utilização da casca de café, in natura e tratada com uréia, sobre o desempenho e características de carcaça de cordeiros terminados em confinamento. 1995, 72f. Dissertação (Mestrado em Nutrição de Ruminantes), Universidade Federal de Lavras, Lavras. 1995.

HASENHUETTL, G.L; WAN, P.J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the metrohm rancimat. **Journal of American Oil Chem. Soc.**, v. 69, n. 6, p. 525-527, 1992.

HASLAM, E. **Plant polyphenols: vegetable tannins revisited**. Cambridge: University Press, 1989.

HIGDON, J. V., FREI, B. Coffee and health: A review of recent human research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.46, n.2, p. 101-123, 2006.

ILLY, E. A saborosa complexidade do café. A ciência que está por trás de um dos prazeres simples da vida. **Scientific American Brazil**, n.2, 2002.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3^a ed., São Paulo, v. 1, 1985.

JAMES, J. E. Caffeine and Health. London: Academic Press, 432 p. 1991.

JOHNSON, K. M. Coffee consumption and cognitive function among older adults. **American Journal of Epidemiology**, v.156, n.9, p. 842-850, 2002.

KALLIO, H.; LEINO, M.; KOULLIAS, K.; KALLIO, S.; KAITARANTA, J. Headspace of roasted ground coffee as an indicator of storage time. **Food Chemistry**, v. 36, p.135-148, 1990.

KAWACHI, I. A prospective study of coffee drinking and suicide in women. **Archives of Internal Medicine**, v. 156, n.5, p. 521-525, 1996.

KEMSLEY, E. K.; RUAULT, S.; WILSON, R. H.; **Food Chem.** 1996, n. 54, p. 321, 1996.

KING, S. R.; AMBIKA, R. Allelopathic plants. 5. Chromolaen odorata (L). **Allelopathy Journal**, v. 9, n.1, p.35-41, 2002.

KITO, M.; OKUNO, S.; HAMADA, Y. Study on the agricultural utilization of coffee residue: utilization of coffee residue for weed control. **Asic**, p. 821-828, 1995.

KLUTHCOUSKI, J. **Efeito do manejo em alguns atributos em latossolo roxo sobcerrado e nas características produtivas de arroz, milho, soja e feijão, após 8 anos de plantio direto.** 180p. Piracicaba: ESALQ, 1998. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1998.

KOELSCH, C. M; DOWNES, T. W; LABUZA, T. P. Hexanal formation via lipids oxidation as a function of oxygen concentration: measurement and kinetics. **Journal of Food Science**, v.56, n.3, p. 816-834, 1991.

KUITERS, A. T., Van BECKHOVEN, K, ERNST, W.H.O. Chemical influences of tree litters on herbaceous vegetation. In: J. Fanta (ed.) **Forest dynamics research in and Central Europe**, Pudoc, Wageningen, p. 140-170, 1986.

LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de cafés. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 19, n. 2, p 319-340, 2001.

LARANJA, A. T.; MANZATO, A. J.; BICUDO, H. E. M. C. Effects of caffeine and used coffee grounds on biological features of *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae) and their possible use in alternative control. **Genetics and Molecular Biology**, v. 26, n. 4, p. 419-429, 2003.

LEDGER, H.P.; TILLMAN, A.D. Utilization of coffee hulls in the cattle fattening rations. In: *Bibliografía de subproductos del café en la alimentación animal y otras aplicaciones agrícolas e industriales*, 1974. Turrialba. Bibliografía Anotada. Turrialba: Centro Agronomico Tropical de Investigación y Enseñanza, p. 9-10, 1974.

LEITÃO, R. A.; PAIVA, P. C. A.; REZENDE, C. A. P. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 35, n. 1, p 31-36, 2005.

LEITE, R. A.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, M. G. A.; REIS, F. P.; OLIVEIRA, T. T. Qualidade tecnológica do café (*Coffea arabica* L.) pré processado por “via seca” e “via úmida” avaliada por método químico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.2, n.3, p.308-311, 1998.

LEME, P. H.; Café e saúde. Altas temperaturas reduzem antioxidantes no café, 2007.
Fonte: http://www.peabirus.com.br/redes/form/post?topico_id=3231&pag=2.
Acessado em: janeiro de 2009.

LINDLEY, M.G. The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. **Trends in Food Science e Technology**, v.9, p.336-340, 1998.

MALAVOLTA, E. História do Café no Brasil. Ed. Ceres, 2000.

MARRA, R. MOTA. Cadeia Produtiva em Minas Gerais. In: Cadeias Produtivas no Brasil: análise de competitividade. Brasília-DF, Embrapa, 2001.

MASSON, M. L.; SOCCOL, C. R.; FONTOURA, P. Tecnologia do café I. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v.2, n.2, p.1-51, jul./dez., 1984.

MATIELO, J. B. O café, do cultivo ao consumo. São Paulo: Globo, 320p, 1991.

MAY, D. ; RIBAS DE OLIVEIRA, C. M. ; MARANHO, L. T. . Efeito do extrato aquoso do resíduo de casca de café sobre o crescimento de pepino (*Cucumis sativus* L.) e alface (*Lactuca sativa* L.). In: **31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008, Águas de Lindóia. 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

MEDEIROS, A. R. M. de. Determinação de potencialidades alelopáticas em agroecossistemas. Campinas. 1999. 92f. Dissertação (Doutorado em Fitotecnia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 92 f, 1989.

MENEZES, H. C. **Variação dos monoisômeros e diisômeros do ácido cafeoilquínico com maturação de café**. Campinas: UNICAMP, 1994. 171p. (Tese – Doutorado em Tecnologia de Alimentos). 1994.

MENEZES JÚNIOR, J. B. F.; BICUDO, B. A. A. Sobre um método microscópico para contagem de cascas no café em pó. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 11, p. 13-47, 1958.

MENDES, L. C.; MENEZES, H. C DE.; APARECIDA, M.; SILVA, A. P DA. Optimization of the roasting of conilon coffee (*C.canephora conillon*) using acceptability tests and RSM. **Journal of Food Quality and Preference**, v.12. p.153-162, 2001.

MENDONÇA, J. C. F.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; CORRÊA, P. C. Estudo preliminar de caracterização física e química de grãos defeituosos de café (PVA) antes e após a torra. **Rev. Bras. Armaz**, Viçosa - Especial Café, n. 7, p. 44-49, 2003.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.; Determinação de componentes bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Quim. Nova**, v.28. n.4 p.637-641. 2005.

MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, E. A.; SANTOS, N. C.; CHANG, R.; OLIVEIRA, G. S. Análise química de café arábica (*Coffea arabica* l.) e grãos pretos, verdes e ardidos (PVA) submetidos a diferentes graus de torrefação. **Coffee Science**, n. 2, p. 97-111, 2007.

MORAIS, S. A.L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, E. A.; OLIVEIRA, G. S.; CHANG, R.; SANTOS, N. C.; ROSA, G. M. Análise de compostos bioativos, grupos ácidos e da atividade antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seus grãos defeituosos (PVA) submetidos a diferentes torras. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, 28, p. 198-207, 2008.

MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, P. M.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes grau de torra. **Quím. Nova**, v. 32, n. 2, 327-331, 2009.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L.C.; DE MARIA C. A. B.; Componentes voláteis do café do cerrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Quim. Nova**, v.22, n. 2, p.209. 1999.

MORI, E. E. M.; ANJOS, V. D. A.; BRAGAGNOLO, N. Monitoramento da qualidade do café torrado e moído no estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE BIOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA CAFEEIRA, Londrina. Proceedings... Londrina: IAPAR, 513p, 493-497, 1999.

NASCIMENTO, E. A., MORAIS, S. A. L., AQUINO, F. J. T., CHANG, R. Constituintes voláteis e volatilizáveis do café torrado do cerrado e efeito da colheita e irrigação em sua composição. **Revista Ceres**, v.49, n.283, p. 295, 2002.

NASCIMENTO, E. A. et al. Análise dos odorantes potentes presentes nos cafés arábicas da Colômbia e do sul de Minas Gerais. **Cafeicultura**, ano 4, n. 11, p. 24-26, 2006.

NEBESNY, E.; BUDRYN, G. Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. **European Food Research and Technology**, v.217, n.2, p. 157-163, 2003.

NEVES, C. - A estória do café. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro do Café, 1974. 52 p.

NICOLI, M. C.; INNOCENTE, N.; PITTIA, P.; LERICI, C. R. Staling of roasted coffee: volatile release and oxidation reactions during storage. **ASIC,15 Colloque**, p.557-566, 1993.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Quím. Nova**, v. 36, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PÁDUA, F. R. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; FERNANDES, S. M. Polifenóis, pH, acidez titulável total, sólidos solúveis totais, fibra bruta e resíduo mineral fixo de diferentes espécies de café Arábia e conilon. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2. Vitória. Resumos Expandidos: Brasília: EMBRAPA CAFÉ, 181p, 1568-1573. 2001.

PÁDUA, F. R. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; LOPES, L. M. V.; MELO, W.C.; MORAIS, A.R DE. Avaliação sensorial e da composição química, durante o armazenamento, do café torrado e moído. **Revista Brasileira de Armazenamento, Especial Café**. Viçosa, v.5, p.15-21, 2002.

PAGLIARINI, E.; ZANONI, B. Coffee ultrafiltratio: composition and shelf-life of the permeate. **Lebensm.-Wiss.u-Technol**, v.25, p. 271-274, 1992.

PEDRO, N. A. R.; BARTOLATO, M. I. C.; FREITAS, V. P. S.; CHIARINI, P. F. T. Avaliação da qualidade do café torrado e moído processado na região de Campinas, estado de São Paulo. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 5, n. 1, p. 113-117, 1996.

PEREIRA, R. G. F. A.; FERNANDES, S. M.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, M. C.; DE PÁDUAS, F. R. M. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea Canephora* Pierre) torrados. **Ciênc. Agrotec**, v. 27, n.5, p.1076-1081, 2003.

PEREIRA, M. A.; PARKER, E. D.; FOLSOM, A. R. Coffee consumption and risk of type 2 diabetes mellitus - an 11-year prospective study of 28 812 postmenopausal women. **Archives of Internal Medicine**, v.166, n.12, p. 1311-1316, 2006.

PINTO, N.A.V.D.; VILAS BOAS, B. M; FERNANDES, S. M; CARVALHO, V.D. DE. Composição química de diferentes padrões de bebida para preparação de café expresso provenientes da região sul de Minas Gerais. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, Poços de Caldas. Resumos Expandidos: Brasília: EMBRAPA CAFÉ, 181p, pag 665-668. 2000.

PINTO, N. A. V. D.; PEREIRA, R. G. F. A; FERNANDES, S. M; CARVALHO, V.D. Caracterização química e sensorial de bebidas e blends de cafés torrados tipo expresso. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2. Vitória. Resumos Expandidos. Brasília, DF: EMBRAPA CAFÉ, 181p, 1466-1472, 2001.

PIRES, M. M. CAMPOS, A C. Impactos do crescimento do Consumo de Cafés Especiais na Competitividade Inter-regional da Atividade Cafeeira. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 41, n. 3, jul/set., 2003.

QUAST, L. B.; AQUINO, A. D.; Oxidação dos lipídios em café arábica (*Coffea arabica L.*) e café robusta (*Coffea canaphora P.*). **B. CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 325-336, jul./dez. 2004.

REZENDE, C. P.; PINTO, J. C.; EVANGELISTA, A. R.; SANTOS, I. P. A. Alelopatia e suas interações na formação e manejo de pastagens plantas forrageiras. **Boletim Agropecuário**. Lavras: UFLA, p.18, 2003.

RICE, E. L. 1984. **Allelopathy**. Academic Press, London.

SABBAGH, N. K.; YOKOMIZO, Y. Efeito de torrefação sobre algumas propriedades químicas de cafés arabica e conilon. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.7, p. 147-161, 1976.

SAES, M. S. M.; FARINA, E. M. M. Q. O Agribusiness do Café no Brasil, IPEA/PENSA, São Paulo: Editora Milkbizz, 1999.

SALVA, T.J.G.; LIMA, V.B. A Composição Química do Café e as Características da Bebida e do Grão. **O Agrônomo**, v. 59, p. 57-59, 2007.

SANTOS, D. Q. Potencial herbicida e caracterização química do extrato metanólico da raiz e caule do *Chenocrus echinatus* (Timbet). Uberlândia. 2007. 106f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 106f, 2007.

SANTOS, G. Consumidor pode estar comprando café adulterado para aumentar o peso. <http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=21279&consumidor-pode-estar-comprando-cafe-adulterado-para-aumentar-o-peso>. Acessada em setembro de 2009.

SANTOS, J. F.; SOUSA, I. F.; MENDES, A.N G.; MORAIS, A. R. ; CONCEIÇÃO, H. E. O.; MARINHO, J. T. S.; Influência alelopática das coberturas mortas da casca de café (*Coffea arabica* L.) e casca de arroz (*Oriza sativa* L.) sobre o controle de caruru-de-mancha (*Amarantus viridis* L.) em lavoura de café. *Ciência e Agrotecnologia*, , v.5, p 1105-1118, 2001.

SARKANEM, K.; SCHUERCH, C. Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignins. *Analytical Chemistry*, v. 27, n.8, p. 1245-1250, 2001.

SAUERWEIN, M.; WINK, M. On The Role Of Opines In Plants Transformed With Agrobacterium-Rhizogenes-Tropane Alkaloid metabolism, Insect-Toxicity and Allelopathic Properties. *Journal of Plant Physiology*, v.142, n.4, p.446-451, 1993.

SCHOLZ, M. B. S.; PRETE, C. E. C.; CRUDI, E.; MAGRI, T. B. Composição química de variedade de café (*Coffea arabica*). In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2. Vitória. Resumos Expandidos. Brasília, DF: EMBRAPA CAFÉ, 181p, 2001.

SEVERINO, L. S; LIMA, R. DE L. S.; ALBUQUERQUE, R. C. , BELTRÃO, E. DE M. Alelopatia de plantas daninhas sobre a mamoneira. Embrapa Algodão. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 2. Aracajú-SE, 2006.

SILVA, D. D. Quantificação do linalol no óleo essencial da *Aniba duckei* Korstermans utilizando uma nova coluna capilar POLYH4-MD em Cromatografia Gasosa. *Quím. Nova*, v. 26, n. 4, pp. 461-465, 2003.

SILVA, R. P. G.; VILELA, E. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; BORÉM, F. M. Qualidade de grãos de café (*Coffea arabica* L.) armazenados em coco com diferentes níveis de umidade. *Revista Brasileira de Armazenamento*, v. especial, n.3, p.3-10, 2001.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdic - phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic*, v.16, p. 144. 1965.

SIVETZ, M.; DESROSIER, N.W. **Physical and chemical aspects of coffee.** *Coffee Technology*. Westport, p.527-575, 1979

SOBOLÍK, V.; ZITNÝ, R.; TOVCIGRECKO, V.; DELGADO, M.; ALLAF, K. Viscosity and electrical conductivity of concentrated solutions of soluble coffee. **Journal of Food Engineering**, v.51. p.93-98, 2002.

SOCCOL, C. R.; BRAND, D.; PANDEY, A.; ROUSSOS, S.; biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 27, 127-133, 2000.

SOUZA, I. F. de; MELLES, C. do C. de A.; GUIMARÃES, P. T. G. Plantas daninhas e seu controle. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 11, n. 126, p. 59-65. 1985.

STRAIN, E.C.; GRIFFITHS, R.R. Caffeine related disorders. In: Sadock BJ, Ssaddock VA kaplan & Sadock's Comprehensive Textbook of Psychiatry. 7th, Baltimore, Lippincott, p. 982-990, 2000.

TAPPI TEST METHODS T222 om-88, Acid insoluble lignin in wood and pulp. In: Tappi Test Methods. Atlanta:Tappi Press, 1999.

TEIXEIRA, M. N. M. Determinação da degradabilidade "in situ" das diferentes frações da casca de três cultivares de café (*Coffea arabica* L.), 1999. 44f. Dissertação (Mestrado em Nutrição de Ruminantes), Universidade Federal de Lavras,Lavras, 44f. 1999.

TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A. B. de. Compostos voláteis do café torrado. Parte I: Compostos heterocíclicos. **Quím. Nova**, v.23, n 2, 2000.

TRUGO, L. C., MOREIRA, R. F. A. B. de. Compostos voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Quím. Nova**, v.23, n. 2, 2000.

TRUGO, L. Coffee. Em: CABALLERO, B., TRUGO, L. FINGLAS, P. (Editores): Encyclopedia Of Food Sciences And Nutrition (10 Volumes), Academic Press, England, 2003, 2nd ed.

UEJO NETO, E. Café do Cerrado: fronteira de qualidade, 2004. Disponível em: <http://www.cafédocerrado.org>. Acesso em 25 maio 2009.

VAN DER STEGEN, G. H. D.; VAN DUIJN, J. Analysis of normal organic acids in coffee. ASIC, 12. Colloque, 1987, Montreux. p.238-246, 1987.

VEGRO, C. L. R; CARVALHO, F. C. de. Disponibilidade e utilização de resíduos no processamento agro-industrial do café. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.24, n.1, p.9-16, 1994.

VIDAL, H. M. Composição lipídica e a qualidade do café (*Coffea arabica* L.) durante armazenamento. Minas Gerais, 2001. 93f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 93f, 2001.

VILELA, F. G.; PERES, J. R. O.; TEIXEIRA, J. C.; REIS, S.T. Uso da casca de café melosa em diferentes níveis na alimentação de novilhos confinados. **Ciência e Agrotecnologia**. UFLA. v. 25, n. 1, p. 198-205, 2001.

YEN, W. J. Antioxidant properties of roasted coffee residues. **J. of Agric. and Food Chem**, v.53, n.7, p. 2658-2663, 2005.

WAJDA, P.; WALCZYK, D. Relationship between acid value of extracted fatty matter and age of green coffee bean. **Journal Science Food Agricultural**, v.29, n.7, p.377-380, 1978.

9. ANEXOS

ANEXO A: Ação alelopática da casca do café.

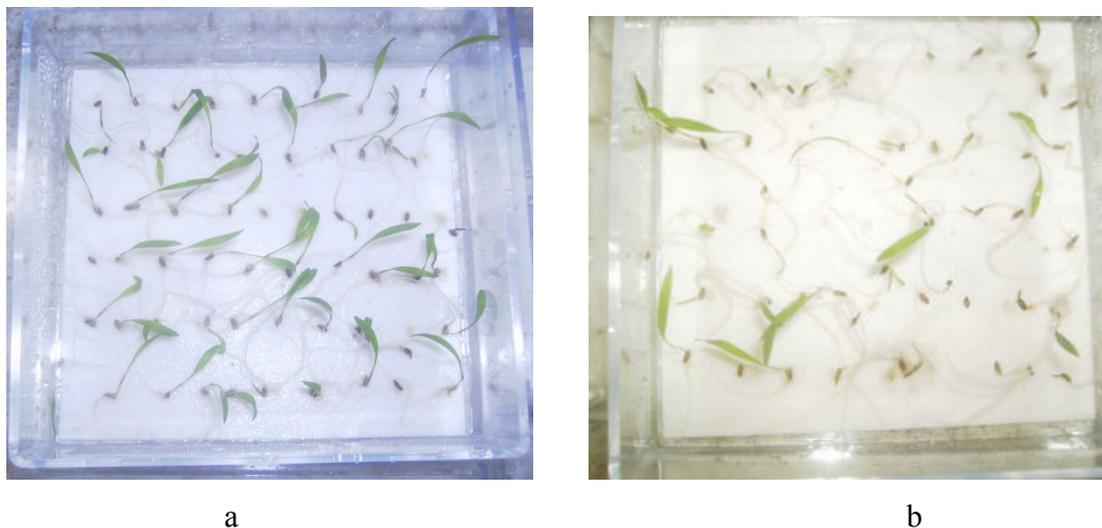


Figura 37. Fotografias dos ensaios *in vivo* do efeito alelopático do extrato em diclorometano da casca de café. a: controle; b: inibição do desenvolvimento da raiz e parte aérea.

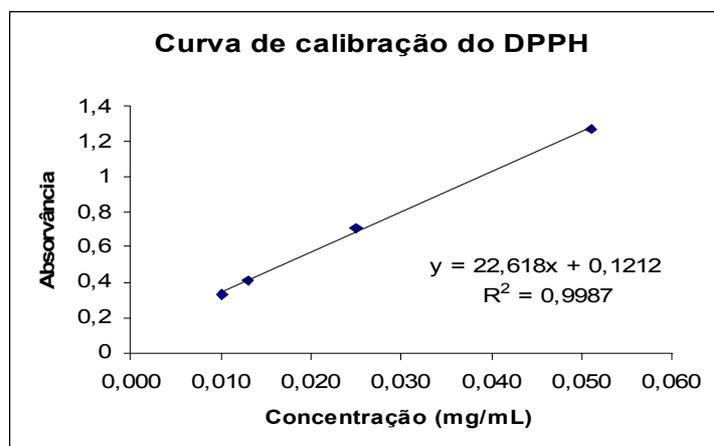


Figura 38. Curva de calibração do radical DPPH.

ANEXO B: Testes de germinação do *Panicum maximum* com a casca e borra do café.

Tabela 23. Porcentagens de inibição da germinação com o extrato em diclorometano da casca e da borra do café.

	Casca	Borra
50ppm (%) ± dp	19 ± 1,2	33 ± 0,8
100ppm (%) ± dp	95 ± 1,2	59 ± 0,8
200ppm (%) ± dp	28 ± 1,2	40 ± 0,8

Tabela 24. Porcentagens de inibição do crescimento da raiz e parte aérea com o extrato em diclorometano da casca do café.

	Raiz	Parte aérea
50ppm (%) ± dp	66 ± 1,2	0,4 ± 1,6
100ppm (%) ± dp	76 ± 1,2	29,0 ± 1,6
200ppm (%) ± dp	39 ± 1,2	1,8 ± 1,6

Tabela 25. Porcentagens de inibição do crescimento da raiz e parte aérea com o extrato em diclorometano da borra do café.

	Raiz	Parte aérea
50ppm (%) ± dp	33 ± 1,2	86,0 ± 1,6
100ppm (%) ± dp	59 ± 1,2	99,98 ± 1,6
200ppm (%) ± dp	40 ± 1,2	99,96 ± 1,6

ANEXO C: Determinação de hidroxilas fenólicas e hidroxílicas carboxílicas.

Tabela 26. Titulação condutivimétrica da amostra de café com LiOH 0,05 M.

Condutividade	Volume de LiOH (mL)
560,6	0,05
555,0	0,10
552,2	0,15
549,9	0,20
551,4	0,25
549,1	0,30
551,7	0,35
553,3	0,40
554,4	0,45
557,1	0,50
558,0	0,55
560,2	0,60
563,3	0,65
566,3	0,70
568,1	0,75
572,7	0,80
574,3	0,85
578,1	0,90
581,7	0,95
584,5	1,00
588,2	1,05
591,2	1,10
595,0	1,15
599,0	1,20
602,0	1,25
604,7	1,30
607,9	1,35
611,3	1,40
615,1	1,45
618,1	1,50
620,9	1,55
624,9	1,60
626,1	1,65
629,9	1,70
632,8	1,75
635,1	1,80
637,5	1,85
639,9	1,90
644,3	1,95
646,8	2,0

Tabela 27. Titulação condutivimétrica da amostra de casca com LiOH 0,05 M.

Condutividade	Volume de LiOH (mL)
748,8	0,05
749,9	0,10
752,7	0,15
756,7	0,20
759,3	0,25
760,0	0,30
761,9	0,35
762,9	0,40
764,0	0,45
769,0	0,50
772,1	0,55
774,0	0,60
776,5	0,65
779,2	0,70
781,2	0,75
783,5	0,80
786,2	0,85
789,9	0,90
792,4	0,95
795,0	1,00
796,6	1,05
798,7	1,10
802,2	1,15
804,6	1,20
806,7	1,25
811,2	1,30
813,4	1,35
814,5	1,40
816,8	1,45
817,7	1,50
818,3	1,55
819,9	1,60
820,4	1,65
821,7	1,70
822,5	1,75
823,9	1,80
824,1	1,85
825,3	1,90
826,4	1,95
827,9	2,0

ANEXO D: Publicações oriundas desta publicação

Resumos de trabalhos publicados em anais de Eventos

XXII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2008,
Belo Horizonte-MG.

1-Andrade, A. P. S., Martins, C.M.; Aquino, F.J.T.; Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Chang, R. *Atividade antioxidante de um café arábica do Cerrado Mineiro e de sua casca submetidos a torra média.*

XXXII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2009,
Fortaleza-CE.

1- Aretha P. S. Andrade, Francisco J. T. Aquino, Roberto Chang, Blyeny. H. P. Alves, Sérgio, A. L. Morais, Evandro. A. Nascimento. *Comparação do perfil cromatográfico de grãos de café (Coffea arabica) torrado e de sua palha por CLAE.*

2- Aretha P. S. Andrade, Patrícia Gontijo de Melo, Francisco J. T. Aquino, Sérgio A. L. Morais; Roberto Chang, Douglas Q. Santos, Manuel G.H. Terrones. *Avaliação do potencial alelopático e efeitos fitoquímicos obtidos da casca de café (Coffea arabica).*

3- Aretha P. S. Andrade, Francisco J. T. Aquino, Roberto Chang, Blyeny H. P. Alves, Sérgio A. L. Morais, Evandro. A. Nascimento. *Determinação dos compostos voláteis presentes em uma amostra de café (Coffea arabica) do Cerrado de Minas Gerais e em sua palha.*

Artigo submetido em periódico nacional

1-Química Nova

Francisco José Tôrres de Aquino, Aretha Priscilla Andrade, Sérgio Antônio Lemos de Morais, Carla M. Martins, Amanda Petronilha Pereira, Blyeny H. P. Alves, Roberto Chang e Evandro Afonso do Nascimento. *Composição química e avaliação da atividade antioxidante e alelopática da casca do café do cerrado mineiro.*