

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA

ADALBERTO MORAES MOREIRA PENNA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE
CAFÉ COMO SUBSTRATOS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS COM
POTENCIAL ANTIOXIDANTE

Belo Horizonte
2015

ADALBERTO MORAES MOREIRA PENNA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE GRÃOS DEFEITUOSOS DE
CAFÉ COMO SUBSTRATOS NA PRODUÇÃO DE FIBRAS COM
POTENCIAL ANTIOXIDANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em ciência dos Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Área de Concentração: Qualidade de Alimentos

Orientadora: Adriana Silva França

Belo Horizonte
2015

Aos meus queridos pais, Adalberto e Heloísa
e ao meu irmão Augusto, que sempre estão do meu lado,
independentemente da situação

Dedico

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me dar todas as condições necessárias para que eu pudesse ingressar nessa minha jornada de conhecimento e por ser uma fonte de força sempre presente e necessária nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Adalberto Mendes Moreira Penna e Heloísa Maria Moraes Moreira Penna e ao meu irmão Augusto Moraes Moreira Penna, por estarem sempre do meu lado e dispostos a ajudar sempre que possível e por torcerem por mim em todas as etapas em que a ajuda não era possível.

Agradeço à minha orientadora Adriana Silva França por todos os seus ensinamentos e seu suporte e por sempre encorajar a todos a perseguir o conhecimento e subir cada vez mais alto.

E aos meus colegas de laboratório Daniela e Jean Carlos por todo o suporte, paciência e disposição a ajudar nos meus experimentos, me poupando de muitas horas de dor de cabeça. Também agradeço aos meus outros colegas de laboratório, Fernando, Andréia, Tatiana, Sabrina, Onara e Ana Paula, por tornarem a rotina de trabalho no laboratório muito mais agradável.

RESUMO

O Brasil encontra-se hoje na primeira colocação dentre os países produtores de café, sendo responsável por cerca de 33,6% da produção mundial. A produção de café, assim como a de qualquer outro produto agrícola, gera resíduos que são um problema econômico, social e ambiental. Muitos trabalhos pesquisam meios de reaproveitar a polpa, a casca, a película prateada e a borra de café. Já os grãos defeituosos muitas vezes não são considerados como resíduos e são incorporados à bebida destinada ao mercado nacional, o que piora a qualidade da mesma. Não existem muitos estudos destinados a encontrar uma forma de se reaproveitar esses grãos, mas devido a crescente demanda por alimentos enriquecidos de fibras e considerando-se o fato de o café exibir uma quantidade considerável de compostos com atividade antioxidante, uma nova possibilidade de emprego surge para esse resíduo. O objetivo desse trabalho foi de avaliar o potencial dos grãos defeituosos para serem empregados como fontes de fibras alimentares com capacidade antioxidante. Os grãos foram divididos quanto aos seus defeitos e analisados separadamente. Também foram analisados grãos sadios e uma amostra dos grãos rejeitados durante o processamento dos grãos para efeito de comparação. As amostras foram branqueadas, secas e trituradas a fim de se obter um pó com a granulometria desejada. Foi determinada a composição centesimal (umidade, lipídeos, cinzas, proteínas e fibras), as propriedades tecnológicas (índice de absorção de óleo, índice de absorção de água, volume de intumescimento e índice de solubilidade), a colorimetria dos pós, o teor de compostos fenólicos e a capacidade antioxidante (DPPH e ABTS). O teor de fibras totais encontra-se na faixa de 49,88-62,69% que é um índice relativamente alto em comparação com outras matérias primas e resíduos agrícolas. As propriedades tecnológicas revelaram boa capacidade de hidratação, o que encoraja seu emprego em alimentos onde a formação de gel é desejável. Os resultados das análises espectrofotométricas revelam uma boa capacidade antioxidante, sendo semelhantes para a mistura de grãos rejeitados e os grãos sadios. Grãos pretos obtiveram valores baixos.

Palavras-chave: café, resíduos, grãos defeituosos, fibras alimentares, polifenóis, atividade antioxidante.

Abstract

Considering all the countries that produce coffee, Brazil holds the first position, being responsible for 33,6% of the global yield. Coffee's processing, like the processing of any other agricultural product, generates byproducts that can be a problem in a economic, social and environmental points of view. Many researches have the objective of finding new uses to coffee's pulp, husks, silverskin and spent coffee grounds. Defective coffee beans are not always considered a coffee byproduct and are incorporated into blends designed for the internal market, making the coffee's quality to decrease. There are few studies designed towards finding alternative uses for them, but since the demand for fiber enriched products is increasing and coffee often exhibits a good amount of antioxidant compounds, a new application arises for this byproduct. The objective of the present study was to evaluate the potential of the defective coffee beans as a source of dietary fibers with antioxidant capacity. The beans were sorted according with the different types of defects and analyzed separately. Healthy beans and a sample of beans rejected during processing were also analyzed for comparison purposes. The samples were blanched, dried and grinded until the obtainment of a powder with proper particle size. Centesimal analysis (moisture, lipids, ash, protein and fibers), technological properties (oil absorption index, water absorption index, swelling capacity and solubility index), colorimetry, total polyphenol content and antioxidant activity (DPPH, ABTS) were determined for all the samples. Total fiber content were between 49,88-62,69%, a relatively high value when compared with other raw material and agricultural wastes. The samples also had good hydratation properties, encouraging its implementation on foods where gel formation is desirable. Results from spectrophotometric analysis indicate that the antioxidant activity is relatively high with no difference between the sample of rejected coffee beans and healthy beans. Black beans exhibited inferior antioxidant capacity when compared with the rest.

Keywords: coffee, residues, defective coffee beans, dietary fibers, polyphenols, antioxidant activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Desenho esquemático do fruto de café.....	17
Figura 2- Estabilização do radical livre DPPH.....	27
Figura 3- Estabilização do cátion radical ABTS.....	27
Figura 4- Grãos de café sadios.....	29
Figura 5- Grãos de café verdes.....	30
Figura 6- Grãos de café ardido escuros.....	30
Figura 7- Grãos de café ardido claros.....	31
Figura 8- Grãos de café pretos.....	31
Figura 9- Proporção dos tipos de grãos presentes na amostra de grãos rejeitados durante o processamento do café.....	32
Figura 10- Cálculo do EC ₅₀	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição centesimal dos pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grãos de café.....	45
Tabela 2- Teor de fibra insolúvel, solúvel e total dos pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.....	47
Tabela 3- Índice de absorção de óleo (IAO), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e volume de intumescimento dos pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.....	49
Tabela 4: Determinação dos parâmetros de cor para os pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.....	51
Tabela 5: teor de compostos fenólicos totais para os pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.....	53
Tabela 6: Atividade antioxidante dos pós ricos em fibras expressos em g de pó/ grama de DPPH.....	55
Tabela 7: EC ₅₀ dos diferentes grupos amostrais em µg/mL.....	56
Tabela 8: capacidade antioxidante dos diferentes grupos amostrais.....	57
Tabela 9: Tabela comparativa dos compostos fenólicos e atividade antioxidante dos grupos amostrais determinada pelos métodos DPPH e ABTS.....	59
Tabela 10: Coeficientes de Correlação de Pearson (R) entre parâmetros de capacidade antioxidante e conteúdo de fenólicos totais nos diferentes grupos amostrais.....	60

LISTA DE SIGLAS

AACC- American Association of Cereal Chemists

ABIC- Associação Brasileira da Indústria do Café

ABTS- 2,2 Azino Bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) sal diamônio

AOAC- Association of Analytical Communities

DPPH- 2,2-Difenil-1-picril-hidrazil

EE- Extrato Etéreo

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FA- Fibra alimentar

FAI- Fibra Alimentar Insolúvel

FAL- Fibra Alimentar Solúvel

FAT- Fibra Alimentar Total

IAA- Índice de Absorção de Água

IAL- Instituto Adolf Lutz

IAO- Índice de Absorção de Óleo

ISA- Índice de Solubilidade em Água

OIV- Office International de la Vigne et du Vin

PVA- Preto, Verdes e Ardidos (os principais defeitos encontrados nos grãos)

VI- Volume de Intumescimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 O café.....	16
2.2 Resíduos da produção de café.....	18
2.3 Reaproveitamento de resíduos agrícolas.....	20
2.4 Fibras.....	21
2.5 Atividade antioxidante.....	23
2.5.1 Compostos fenólicos.....	23
2.5.2 Métodos de determinação da capacidade antioxidante.....	25
2.5.2.1 Análise de Folin-Ciocalteu.....	25
2.5.2.2 Análise da capacidade antioxidante pelo método DPPH.....	26
2.5.2.3 Análise da capacidade antioxidante pelo método ABTS.....	27
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.1 Amostragem.....	29
3.2 Preparo das amostras.....	32
3.2.1 Obtenção dos pó de café.....	32
3.2.2 Obtenção dos extratos a partir das amostras.....	33
3.3 Análises centesimais.....	34
3.3.1 Análise de umidade.....	34
3.3.2 Análise do resíduo mineral fixo (cinzas).....	35
3.3.3 Análise de lipídeos.....	35
3.3.4 Análise de proteínas.....	36
3.3.5 Determinação de fibras alimentares solúveis e insolúveis.....	37
3.4 Determinação das propriedades tecnológicas.....	38
3.4.1 Índice de absorção de óleo (IAO).....	39
3.4.2 Índice de absorção de água (IAA).....	39
3.4.3 Índice de solubilidade em água (ISA).....	40

3.4.4 Volume de intumescimento (VI).....	41
3.5 Análise colométrica.....	41
3.6 Avaliação da capacidade antioxidante.....	41
3.6.1 Análise de Folin-Ciocalteu.....	42
3.6.1.1 Otimização da extração dos compostos fenólicos.....	42
3.6.1.2 Determinação da capacidade antioxidante pelo método de Folin-Ciocalteu.....	42
3.6.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH.....	43
3.6.3 Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS.....	43
3.7 Análise estatística.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Análise centesimal.....	45
4.2 Análises tecnológicas.....	49
4.3 Colorimetria.....	51
4.4 Avaliação da capacidade antioxidante.....	52
4.4.1 Otimização da extração para a análise de compostos fenólicos pelo método de Folin-Ciocalteu.....	52
4.4.2 Análise de Folin-Ciocalteu.....	53
4.4.3 Avaliação da Capacidade Antioxidante pelo Método DPPH.....	55
4.4.4 Avaliação da Capacidade Antioxidante pelo Método ABTS.....	56
4.4.5 Correlação de Pearson para a atividade antioxidante.....	58
5 CONCLUSÃO.....	61
6 ESTUDOS POSTERIORES.....	63
7 BIBLIOGRAFIA.....	64
ANEXO A.....	74

1. INTRODUÇÃO

O café é uma bebida mundialmente conhecida e apreciada. As maiores taxas de consumo desta bebida podem ser encontradas nos países Finlândia, Dinamarca e Noruega, que chegam a 13 kg de café por habitante a cada ano (ABIC, 2013). O consumo de café no Brasil tem crescido, chegando a 20,333 milhões de sacas no período de novembro de 2013 e outubro de 2014 (ABIC, 2015). Já em relação à produção e exportação de café, o país aparece em primeiro lugar representando 33,6% do mercado mundial exportador no ano de 2013 (ABIC, 2014).

O processamento dos grãos colhidos na lavoura e a as subseqüentes etapas que resultam no produto final, seja ele na forma de pó para infusão ou café solúvel, geram também um problema econômico, social e ambiental, que são os resíduos. O tipo e quantidade de resíduos variam de acordo com o método de processamento empregado (via seca ou úmida). Estima-se que, pela via seca, para cada tonelada de grãos produzida, uma tonelada de cascas é gerada. Para a via úmida, cada tonelada de grãos representa 0,28 toneladas de palha, duas toneladas de polpa e 22 toneladas de águas residuárias (contendo matéria orgânica) (Saenger et al., 2001). Além desses tipos de resíduos, têm-se também os grãos defeituosos, que são aqueles grãos que não se encontram maduros no momento da colheita, que sofreram fermentação ao entrar em contato com o solo ou ambos (Franca & Oliveira, 2008). Tais grãos representam cerca de 15 a 20% da produção de café (Esquivel & Jiménez, 2012). Contudo, geralmente são misturados aos grãos sadios destinados ao consumo interno, o que acaba por diminuir a qualidade da bebida (Craig et al., 2011).

No café, os grãos que mais afetam negativamente a qualidade da bebida são os grãos pretos, verdes e ardidos (também chamados de grãos PVA) (Oliveira et al., 2006). Durante o processamento do café é possível a separação, tanto mecânica como manual, desses grãos defeituosos dos demais grãos colhidos. Apesar dessa prática ser geralmente realizada na produção do café destinado a exportação, alguns produtores vendem esses grãos a preços menores a indústrias de torrefação, que incorporam os mesmos em misturas destinadas ao abastecimento do mercado interno, diminuindo assim, a qualidade

da bebida comercializada nacionalmente (Franca & Oliveira, 2009). Isso ocorre porque esses grãos representam cerca de 20% da produção total e fazem parte dos custos envolvidos no cultivo, colheita e processamento do café. Além disso, faltam propostas de empregos lucrativos para eles (Franca & Oliveira, 2009). Somente recentemente os grãos defeituosos tem sido estudados de forma extensa (Franca & Oliveira, 2009) sendo que as propostas encontradas na literatura se restringem à produção de biodiesel (Oliveira et al., 2008a) e de adsorventes (Oliveira et al., 2008b). Além disso, os estudos que investigam a capacidade antioxidante dos grãos de café, na maioria das vezes, empregam grãos torrados, sendo poucos os que se destinam aos grãos de café verdes (Naidu et al., 2008). Tais fatos revelam que ainda há muito o que explorar em relação a esse resíduo, além da necessidade de se procurar alternativas para o seu uso.

As fibras formam um conjunto de substâncias derivadas de vegetais que resistem a ação de enzimas digestivas humanas, podendo ser divididas entre solúveis e insolúveis sendo ambas relevantes para a saúde (Mattos & Martins, 2000). As primeiras retardam o esvaziamento gástrico e a difusão dos nutrientes, aumentam a viscosidade das fezes e facilitam a evacuação (lubrificação do bolo fecal). Já as insolúveis aumentam o volume fecal, regulam o peristaltismo e diminuem o tempo de trânsito intestinal das fezes. O consumo desses dois tipos de fibras encontra-se associado à benefícios da saúde, como diminuição nos riscos de aparecimento de doenças gastrointestinais, cardiovasculares e de obesidade (Figuerola et al, 2005). Algumas fibras encontram-se associadas à compostos que apresentam atividade antioxidante. Para se encaixar na definição de fibra alimentar com atividade antioxidante, 1 g de fibra alimentar deve possuir capacidade sequestradora de radicais 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) equivalente ou maior que 50 mg de vitamina E, e conteúdo de fibra alimentar deve ser de 50% ou mais em relação a matéria seca total do material de origem (Saura-Calixto, 1998).

Resíduos advindos da produção agrícola são fontes ricas de fibra alimentar, incluindo-se celulose, hemicelulose, ligninas, pectinas, gomas e outros polissacarídeos (Murthy & Naidu, 2012). Porém, nem toda fonte de fibras alimentares possui, em sua constituição, fibras com capacidade antioxidante. Essa condição é restrita a materiais vegetais que possuem compostos antioxidantes em sua constituição. No café, as fibras presentes nos grãos encontram-se associadas a compostos fenólicos que conferem

atividade antioxidante as mesmas. É possível utilizar os resíduos normalmente gerados durante o seu processamento como uma fonte fibras que exhibe um potencial benéfico a saúde superior quando comparada a fibras normalmente encontradas em outros cereais (Murthy & Naidu, 2010 a,b). Naidu et al. (2008) chegaram a conclusão de que extratos provenientes de grãos verdes preparados com isopropanol e água possuem considerável poder antioxidante após teste realizado com radical DPPH. Ramalakshmi et al. (2008), demonstraram que extratos metanólicos provenientes de cafés imaturos possuem atividade antioxidante comparável a antioxidantes comerciais. Já no trabalho de Murthy & Naidu (2010 b) observa-se que é possível extrair fibras alimentares a partir da polpa, da casca e da película prateada do café, sendo que todas elas exibiram atividade antioxidante.

Considerando-se a quantidade de resíduos gerados anualmente pela produção de café, é necessário que se encontrem alternativas para o seu aproveitamento. Em relação aos grãos caracterizados como defeituosos, estudos indicam que o conteúdo de compostos fenólicos que é possível extrair dos mesmos é considerável (Farah et al., 2006). Contudo, não foi encontrado nenhum trabalho que investigue a possibilidade de empregá-los como fonte de fibras com capacidade antioxidante. Sendo assim, o objetivo geral do presente estudo é o de determinar o teor de fibras alimentares e a atividade antioxidante de grãos de café rejeitados de uma linha de processamento, afim de comparar seus valores com os de grãos sadios e com o de outras matérias-primas vegetais.

Os objetivos específicos do trabalho que caracterizam as principais etapas dos seu desenvolvimento foram os seguintes:

1. Obtenção de pós de granulometria semelhante a encontrada para fibras comerciais a partir de grãos sadios e defeituosos de café, produzidos a partir de seis grupos: grãos sadios, grãos misturados (sadios e defeituosos de todos os tipos), grãos verdes, grãos ardido-escuros, grãos ardido-claros e grãos pretos;

2. Caracterização físico-química de cada um dos pós produzidos, o que inclui umidade, resíduo mineral, proteínas e lipídeos;

3. Quantificação do teor de fibra alimentar presente nos pós produzidos a partir de amostras oriundas de cada um dos grupos de grãos sadios e defeituosos;

4. Avaliação da capacidade antioxidante dos pós produzidos;

5. Avaliação das propriedades tecnológicas dos pós ricos em fibras produzidos (índice de absorção de água, índice de absorção de óleo, índice de solubilidade em água e volume de intumescimento) e comparação com os pós ricos em fibras produzidos a partir de outras fontes; e

6. Obtenção de dados comparativos a respeito da tonalidade e da intensidade da cor de cada um deles, através da realização de análise colorimétrica de cada grupo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O café

De todos os países produtores de café, o Brasil ocupa a primeira posição, sendo responsável por cerca de 33,6% da produção mundial. Logo em seguida têm-se o Vietnã e a Indonésia, representando cerca de 17 e 8% da produção, respectivamente. (ABIC, 2014). O Brasil também é o país que mais exporta café, chegando a representar cerca de 36% de toda a exportação mundial no ano de 2010 (ABIC, 2014). Dentro do território nacional, Minas Gerais é o estado que mais produz sacas beneficiadas de café chegando a mais de 22 milhões de sacas no ano de 2014 (ABIC, 2014). Em todas as regiões produtoras a maior parte do café produzido pertence a variedade Arábica, salvo em algumas regiões como Espírito Santo, Rondônia, Mato Grosso, Pará e região atlântica do estado da Bahia, em que a maior parte da produção é de cafés Robusta (ABIC, 2014).

O consumo interno de café apresentou um crescimento considerável nos últimos dez anos, chegando-se a estabilizar no ano de 2013 em torno de 20 milhões de sacas. Em média, o brasileiro consome 1.200 xícaras de café por ano (ABIC, 2013). Esse consumo tem se dado cada vez mais fora do lar, em cafeterias, restaurantes e padarias. Esse tipo de consumo já representa 36% do total. Outra tendência observada é o surgimento e a expansão dos cafés de alta qualidade, também chamados de cafés gourmet ou especiais (ABIC, 2013).

O café é consumido principalmente pelas suas características organolépticas e pelo seu efeito estimulante no sistema nervoso central. A cafeína é o constituinte mais estudado, mas muitas pesquisas também apontam para a influência de outros componentes presentes na sua constituição que exercem efeitos relevantes na saúde. Devido a enorme complexidade da matriz, ainda não está completamente elucidado o papel e o mecanismo pelo qual esses outros componentes agem (Alves et al. 2009). Para a maioria dos indivíduos, o consumo moderado de café (3 a 5 xícaras por dia) auxilia na prevenção de doenças como diabetes tipo 2, mal de Alzheimer, mal de Parkinson e câncer de colón (ABIC, 2013). Contudo, é difícil determinar de forma precisa todos os efeitos dessa bebida no organismo devido a enorme variedade interindividual e às variações no

processamento da matéria-prima e formas de preparo, o que inclui a variedade de café utilizada, Arábica ou Robusta, que podem, ou não, encontrar-se misturadas em diferentes proporções (Alves et al. 2009).

O fruto possui cerca de 1,5 cm de diâmetro e o pericarpo externo apresenta uma coloração verde quando no pé e vermelha após colhido. Logo abaixo encontra-se o mesocarpo, também chamado de polpa, que apresenta um sabor adocicado. No interior desse mesocarpo estão presentes os grãos, dois hemisférios elípticos com lados adjacentes de aparência achatada. Esses grãos são cobertos pela película prateada, de aparência transparente e amarelada (Belitz, Grosch & Schieberle, 2009). Depois de colhido, o café é submetido a um processamento que visa a remoção dos grãos do interior da fruta para serem, em seguida, comercializados. Esse processamento pode envolver a secagem do café ao sol e descascamento mecânico (via seca) ou separação de grãos danificados e defeituosos via flotação seguida de descascamento e depois secagem (via úmida) (Borém, 2008). O modo de processamento irá influenciar não apenas a qualidade do café, como também o tipo e a quantidade de resíduos gerados (Saenger et al., 2001).

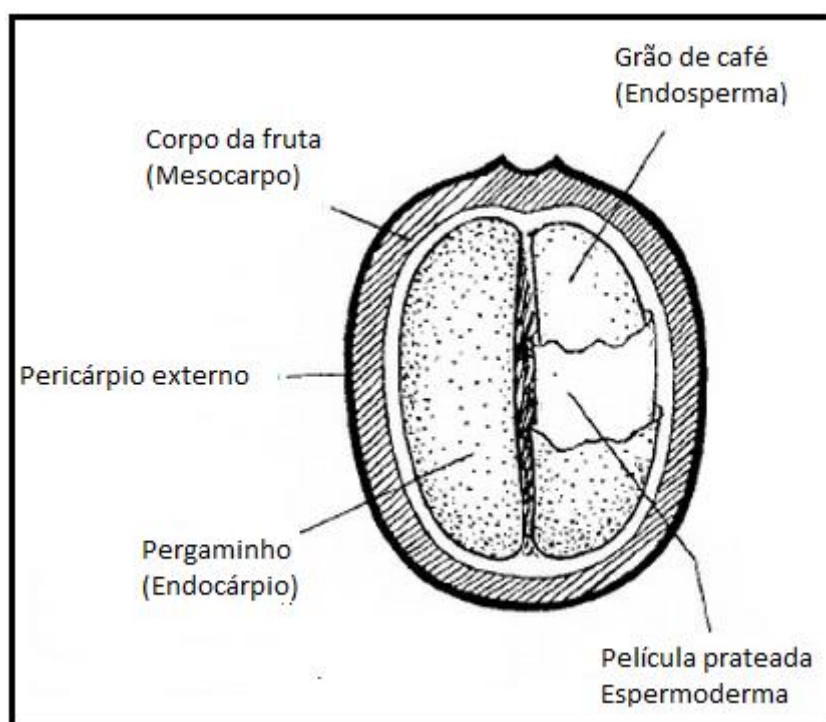


FIGURA 1: Desenho esquemático do fruto do café

Fonte: Belitz, Grosch & Schierbele, 2009 (adaptado).

2.2 Resíduos da produção de café

A produção de café também gera uma quantidade considerável de resíduos que, caso não recebam um destino adequado, podem acarretar prejuízos ambientais e sociais. Mais de 50% do fruto é descartado durante a produção, o que denota uma necessidade de se reaproveitar esses materiais residuais a fim de amenizar o impacto provocado por eles (Esquivel & Jiménez, 2012). Os principais resíduos gerados na produção de café são: polpa, cascas, grãos defeituosos e borra de café (Franca & Oliveira, 2009).

Um considerável número de estudos foi realizado com o intuito de se investigar possíveis aplicações para os resíduos de café. Alimentação animal (Teixeira et al., 2007; Carvalho, 2008; Moreau et al., 2003; Souza et al., 2004; Bressani et al., 1977), produção de fertilizantes (Couto Filho et al. 2007, Neiva Júnior et al., 2007; Matos, 2008), produção de combustíveis (Saenger et al., 2001; Magalhães et al., 2008; Oliveira et al. 2008), estudos fermentativos (Niladevi & Prema, 2008; Soares et al., 2000; Palmarola-Adrados et al., 2005), produção de biogás (Raven et al., 2007; Appels et al., 2008), cultivo de cogumelos (Salmones et al., 2005; Leifa et al., 2001) e produção de adsorventes (Oliveira et al., 2008; Nunes et al., 2009; Namane et al., 2005) são empregos possíveis para esses resíduos. Contudo, algumas dessas possibilidades (como a alimentação animal) possuem restrições quanto ao uso e demandam mais estudos que visem solucionar alguns problemas (Franca & Oliveira, 2009).

Muitos nutrientes e compostos benéficos presentes no fruto inteiro são descartados durante o processamento dos grãos e, considerando-se que o processo de torra destrói muitos desses componentes, o teor deles é maior em grãos crus em comparação com os torrados (Heimbach et al., 2010). Apesar de se conhecer bem a respeito do conteúdo de compostos fenólicos e da capacidade antioxidante do café, existem poucos estudos a respeito das propriedades dos resíduos da produção de café. Conseqüentemente o número de empregos para eles é limitado (Esquivel et al., 2012).

O grupo de grãos defeituosos engloba uma enorme variedade de defeitos. Grãos quebrados, danificados por insetos, imaturos ou que sofreram algum tipo de fermentação antes, durante ou após a colheita são assim classificados. Os tipos de defeitos que mais são conhecidos por impactar negativamente na qualidade da bebida são os grãos pretos,

verdes e ardidos (grãos PVA). Grãos pretos possuem aparência completamente enegrecida. São formados a partir de grãos de café mortos que permanecem no interior dos frutos (Clarke & Macrae, 1987) ou de grãos que caem no chão por ação das chuvas, ou do método de colheita não seletivo, e sofrem fermentação (Mazzafera, 1999). Grãos ardidos possuem uma coloração mais escura quando comparados aos grãos sadios, podendo ser diferenciados em ardidos claros e ardidos escuros, dependendo da sua cor. O seu aparecimento se deve a uma fermentação excessiva durante o processamento úmido (Clarke & Macrae, 1987) e a uma secagem realizada de forma inadequada. Grãos verdes podem ser caracterizados pela coloração mais esverdeada e com a presença da película prateada aderida aos grãos. Sua presença se deve a colheita de frutos imaturos (Craig et al., 2012).

A presença de galhos, pedras e outros materiais estranhos também conta como defeitos (Franca et al., 2005). Existem métodos para a separação de grãos defeituosos dos sadios por meio da discriminação por tamanho e por cor. Como exemplo para o primeiro caso temos o catador que é um equipamento que submete os grãos a uma corrente de ar ascendente forte, separando o material leve do material mais pesado. A discriminação por cor pode ser feita por separação manual ou eletrônica. No segundo caso os grãos passam enfileirados por um sensor ótico que, empregando uma fotocélula, analisa a luz refletida pelos grãos e expulsa os que apresentarem uma cor diferente da cor padrão (Clarke & Macrae, 1989).

Juntamente com o teste da xícara, a presença e a quantidade de defeitos é um dos critérios mais importantes para se descrever a qualidade do café (Franca et al., 2005). Os grãos defeituosos, em especial os grãos pretos, verdes e ardidos (grãos PVA) são responsáveis por conferir um sabor desagradável a bebida (Oliveira et al., 2006). Como esses grãos representam cerca de 20% do total de grãos produzidos, e não existem muitas alternativas para o emprego dos mesmos, eles costumam ser vendidos para cooperativas que torram grãos destinados ao consumo interno, o que rebaixa a qualidade do café consumido nacionalmente (Oliveira et al., 2006; Ashworth & Azevedo, 2009; Craig, Franca & Oliveira, 2011).

2.3 Aproveitamento de resíduos agrícolas

Assim como no caso do café, uma quantidade imensa de resíduos é gerada anualmente, advinda da produção dos mais variados produtos agrícolas. Diversos trabalhos já foram realizados com o intuito de se avaliar a possibilidade de reaproveitamento de resíduos gerados durante o processamento de matérias primas. Alfredo et al. (2009) analisaram o subproduto da extração de óleo da semente de Chia (*Salvia Hispanica* L.) a fim de se determinar suas propriedades tecnológicas e capacidade antioxidante. Os resultados indicaram que essa fração, normalmente descartada ou empregada na alimentação animal, contém boa capacidade de retenção e absorção de água e também boa capacidade de absorção de moléculas orgânicas, além de apresentar alta atividade antioxidante. Segundo os autores, as propriedades físico-químicas dessa fração torna possível sua incorporação em alimentos funcionais.

No trabalho de Chantaro et al. (2008) foram investigadas as propriedades tecnológicas e físico-químicas da casca de cenoura, assim como seu conteúdo de compostos fenólicos e de β -caroteno. Os resultados indicam que as cascas de cenoura podem ser empregadas na produção de pós ricos em fibras destinados a incorporação em alimentos. De forma semelhante, Souza et al. (2008) analisou as propriedades físico-químicas e tecnológicas da farinha produzida a partir da casca de maracujá e obteve resultados satisfatórios que indicam a possibilidade desse resíduo ser empregado no enriquecimento de produtos alimentícios.

Hassan et al. (2011) investigaram as propriedades do pó rico em fibras produzido a partir de cascas de manga (*Mangifera Pajang* K.). Foi descoberto uma quantidade considerável de polifenóis extraíveis associados a fibra alimentar e as propriedades físico-químicas mostraram-se adequadas para o emprego de materiais produzidos a partir desse resíduo em alimentos. Contudo, os autores observaram que ainda são necessários estudos que investiguem o isolamento da fração de interesse e seu emprego em alimentos processados.

Tseng & Zhao (2013) e Soto et al. (2012) estudaram a possibilidade de empregar farinhas produzidas com os resíduos da produção de vinho (bagaço da uva) em alimentos a fim de aumentar o teor de fibras dos mesmos e a sua capacidade antioxidante, levando

em consideração não apenas esses dois parâmetros no produto final, como também realizando testes sensoriais que avaliam se a adição desses ingredientes promovem um impacto negativo nas características organolépticas desses produtos ou não. Ajila et al. (2008) realizaram um estudo semelhante com a farinha produzida da casca de manga e sua incorporação em biscoitos, avaliando, além do conteúdo de fibras e atividade antioxidante do produto final, mudanças na cor e no sabor desses biscoitos. Os autores obtiveram um resultado satisfatório com a adição de até 10% da farinha em relação a massa total.

Os resíduos da produção de café não foram tão extensivamente estudados como a fração consumível, e, conseqüentemente, seu emprego potencial como fonte de compostos funcionais segue pouco elucidado (Esquivel et al.,2012). Ramalakshmi et al. (2009) demonstraram que borras de café e grãos defeituosos possuem atividade antioxidante, antitumoral e antialérgica, tendo potencial para servirem como aditivos de alimentos, embora a implementação deles exija mais estudos. Moraes et al., (2008) investigaram as diferenças de composição e da capacidade antioxidante de cafés sadios e de grãos defeituosos, sendo ambos os grupos submetidos a diferentes graus de torra. Os resultados encontrados demonstraram que ambos os grupos apresentaram atividade sequestrante do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), sendo o grupo de cafés sadios os que obtiveram maior valor nesse quesito. O teor de cafeína foi maior nos grãos defeituosos.

Borrelli et al. (2004) estudaram a composição da película prateada do café a fim de se avaliar o potencial desse resíduo como ingrediente funcional. Os resultados obtidos indicam que a película prateada possui uma baixa quantidade de lipídeos e carboidratos redutores, uma grande quantidade de fibras alimentares totais (com considerável quantidade de fibras solúveis) e possui uma atividade antioxidante considerável, o que torna promissor o emprego desse resíduo como ingrediente funcional.

2.4 Fibras

"Fibra alimentar é a parte comestível de plantas ou carboidratos análogos que são resistentes a digestão e absorção no intestino delgado humano com fermentação total ou

parcial no intestino grosso. Fibras alimentares incluem polissacarídeos, oligossacarídeos, lignina e substâncias vegetais associadas. Fibras alimentares promovem efeitos fisiológicos benéficos incluindo efeito laxativo, atenuação do colesterol e da glicose na circulação (AACC, 2000)". Elas podem ser divididas entre solúveis e insolúveis, ambas exercendo efeitos benéficos no organismo (Mattos & Martins, 2000).

Compostos fenólicos estão presentes em praticamente todos os materiais vegetais, e recentemente vem atraindo a atenção da indústria, que procura substituir parcial ou integralmente os aditivos sintéticos (Sonje et al., 2011). Em algumas frutas e hortaliças uma quantidade significativa desses compostos encontram-se associados às fibras alimentares. São polifenóis poliméricos, incluindo proantocianidinas e polifenóis hidrolisáveis, ou polifenóis de baixo peso molecular que podem estar ligados ou presos a matriz fibrosa (Saura-Calixto, 2010). Fibras alimentares que apresentam uma determinada quantidade de compostos fenólicos associados podem ser denominadas fibras alimentares com capacidade antioxidante.

As fibras alimentares com capacidade antioxidante reúnem os efeitos benéficos exercidos pelas fibras e pelos compostos antioxidantes, sendo promissoras no emprego como suplementos alimentares capazes de promover saúde gastrointestinal, ajudar na prevenção de doenças crônicas e auxiliar na prevenção da oxidação lipídica dos alimentos (Saura-Calixto, 2010). Para que um material vegetal possa ser considerado como fonte de fibra alimentar com capacidade antioxidante é necessário que o mesmo apresente um teor de fibra alimentar maior que 50%, cada grama de fibra deve apresentar, pelo menos, uma capacidade antioxidante equivalente a 200 mg de vitamina E na prevenção da oxidação lipídica e a 50 mg de vitamina E no sequestro de radicais e essa capacidade antioxidante deve ser uma propriedade intrínseca dos constituintes da fibra (Saura-Calixto, 1998).

Hoje em dia, ingredientes ricos em fibras advêm principalmente de cereais, por possuírem baixo custo e serem fáceis de se manipular. Contudo, as fibras advindas dessa fonte são principalmente insolúveis, excetuando-se o caso da aveia (Borrelli et al., 2004). O emprego de fibras apresentando capacidade antioxidante na formulação de alimentos pode ser uma prática vantajosa. Podem ser incorporadas em farinhas, por exemplo, para a produção de produtos de confeitaria contendo alto índice de fibra alimentar, enquanto que os polifenóis presentes podem contribuir como antioxidantes para a melhora da cor, aroma

e sabor do produto (Tseng & Zhao, 2013). Os resíduos da produção de vários produtos de origem agrícola são fontes alternativas de fibras que merecem ser investigadas, uma vez que apresentam um baixo custo de obtenção e seu acúmulo representa um problema econômico social e ambiental. Deve-se levar em conta que se um determinado alimento, como um fruto, bebida ou cereal, possui propriedades benéficas a saúde, são grandes as chances de que partes descartadas da matéria prima empregada na sua fabricação possam possuir essas mesmas propriedades.

Considerando-se a necessidade de aumentar o consumo de fibras da população em geral e atingir o equilíbrio adequado dentre os dois tipos de fibras consumidas, faz-se necessário a criação de bons produtos contendo fibras alimentares em quantidades suficientes para se poder realizar alegações funcionais de promoção de efeitos desejáveis na maioria da população (Borrelli et al., 2004).

2.5 Atividade antioxidante

2.5.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são frutos do metabolismo secundário das plantas. Eles atuam como antibióticos, pesticidas naturais, sinalizadores para polinizadores, agentes protetores contra a luz ultravioleta, agentes isolantes de luz e água para a síntese de paredes celulares e materiais estruturais que conferem estabilidade às plantas, além de contribuírem para a pigmentação do material vegetal (Naczki & Shahidi, 2004).

Alvos de muitos estudos recentes, os compostos fenólicos vem ganhando destaque nos últimos anos devido as suas propriedades antioxidantes. Quimicamente, eles podem ser definidos como substâncias detentoras de um anel aromático onde encontram-se ligados um ou mais grupos hidroxilas, incluindo-se seus derivados funcionais (Naczki & Shahidi, 2004; Bravo, 1998). O grupo dos polifenóis agrupa uma grande variedade de moléculas que vão desde as mais simples, os ácidos fenólicos, até compostos altamente polimerizados, como os taninos (Bravo, 1998). São derivados da Fenilalanina e da Tirosina e encontram-se amplamente distribuídos nas plantas (Angelo & Jorge, 2007). Eles normalmente são encontrados na forma conjugada com açúcares (mono, di ou oligossacarídeos), ácidos orgânicos ou carboxílicos, amins, lipídeos e outros polifenóis

(Bravo, 1998). Os principais grupos de polifenóis são: os ácidos clorogênicos, os estilbenos, as cumarinas, as ligninas e os flavonóides (Faller & Fialho, 2009).

Os compostos fenólicos atuam como interruptores de radicais livres através da doação de elétrons ou hidrogênio, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis (Bravo, 1998; Ângelo & Jorge, 2007). Também podem atuar como quelantes de íons metálicos que são capazes de catalisar a peroxidação lipídica (Bravo, 1998). Eles podem exercer um papel relevante na prevenção e no tratamento de doenças humanas de alta prevalência, como câncer, úlceras, doenças cardiovasculares, alergia, problemas vasculares e infecções virais ou bacterianas (Bravo, 1998).

Alimentos de origem vegetal geralmente são ricos em compostos fenólicos. Vários estudos já foram desenvolvidos com o intuito de se determinar a capacidade antioxidante e o conteúdo de compostos fenólicos presente em frutas (Moyer et al., 2002; Kuskoski et al., 2006; Lima et al., 2008; Souza et al., 2012; Faller & Fialho, 2009; Amorim et al., 2011) e algumas bebidas (Lakebrink et al., 2000; Samman et al., 2001; Luximon-Ramma et al., 2005; Aoshima et al., 2007; Bramorski et al., 2010; Burin et al., 2010; Khokhar & Magnusdottir, 2012). Svilaas et al. (2004), realizou um estudo clínico com 61 pacientes, acompanhando a dieta dos mesmos por 7 dias. Os resultados indicam que o café foi o responsável pela ingestão de maior parte dos compostos antioxidantes (64%), seguido por frutas (10,4%), chá (8,09%), vinho (4,62%), cereais (4,62%), e vegetais (2,31%).

Desde a última década, o interesse pela obtenção de antioxidantes naturais vem crescendo, principalmente por causa das limitações envolvidas no emprego de compostos antioxidantes sintéticos e a preocupação dos consumidores com a toxicidade desses compostos (Ramalakshmi et al., 2008). Os resíduos advindos da produção agrícola muitas vezes aparecem como uma fonte viável desses compostos. Por exemplo, as cascas de frutas cítricas costumam apresentar um teor de compostos fenólicos maior do que as partes comestíveis (Balasundram et al., 2006). O mesmo ocorre com as cascas de outros alimentos, como maçã e tomate (Ignat et al., 2011).

2.5.2 Métodos de determinação da capacidade antioxidante

2.5.2.1 Ensaio de Folin-Ciocalteu

No trabalho de Folin & Denis (1912) foi realizado o preparo de um reagente contendo os ácidos fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) para ser empregado na identificação de compostos fenólicos. Esses dois ácidos eram utilizados para a realização de análises colorimétricas para a identificação de ácido úrico. A esse reagente foi dado o nome de reagente fenólico e mais tarde ficou conhecido como reagente de Folin-Denis. Muitos estudos desenvolvidos por Folin e seus colaboradores foram publicados denunciando problemas (dentre eles o surgimento de um precipitado capaz de interferir na análise colorimétrica) e sugerindo melhorias para esse método (Singleton & Rossi, 1965). Folin & Ciocalteu (1927) realizaram modificações quanto a forma de preparo do reagente de forma que o mesmo se tornasse mais adequado para a análise colorimétrica. O reagente ficou conhecido como reagente de Folin-Ciocalteu.

Singleton & Rossi (1965) adaptaram esse método para a análise em compostos fenólicos em vinhos. A análise de Folin-Ciocalteu é considerada a análise padrão para a quantificação de compostos fenólicos pela organização internacional que certifica procedimentos específicos para a análise de vinhos, a Office International de la Vigne et du Vin (OIV) (OIV, 1990). Essa análise também é empregada para a determinação de fenólicos totais em outras bebidas e em materiais vegetais. Devido a sua simplicidade, conveniência e reprodutibilidade, o ensaio de Folin-Ciocalteu tornou-se uma análise de rotina na pesquisa de compostos fenólicos, gerando um grande conjunto de dados na literatura (Huang et al., 2005).

A análise se baseia na redução dos ácidos fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) e fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) pelos compostos fenólicos presentes na amostra analisada, a óxido de tungstênio (W_8O_{23}) e óxido de molibdênio (Mo_8O_{23}) em meio alcalino. Esses produtos possuem uma cor azul e exibem uma absorção ampla de luz cujo máximo ocorre no comprimento de onda correspondente a 765 nm, sendo a intensidade dessa absorção proporcional a concentração de compostos fenólicos (Waterhouse, 2002). Empregando-se um padrão, é possível correlacionar o valor da leitura com uma quantidade do mesmo, podendo expressar esse resultado como unidades desse padrão (Folin & Denis, 1912).

Entretanto, deve-se levar em conta que existem limitações para esse método. Os reagentes de Folin-Denis e Folin-Ciocalteu não são muito específicos e também não são capazes de identificar todos os grupos fenólicos encontrados em extratos, além de sofrer a interferência de componentes que apresentem atividade redutora, como proteínas extraíveis com grupamentos fenólicos e ácido ascórbico (Naczki & Shahidi, 2004; Lee et al., 2005; Stalikas, 2007). Esse fato deve ser levado em consideração ao comparar e interpretar dados avindos dessa análise.

2.5.2.2 Análise da capacidade antioxidante pelo método de redução do radical 2,2-diphenyl -1-picryl-hidrazil (DPPH)

DPPH é um dos poucos radicais nitrogenados orgânicos estáveis disponíveis comercialmente, e possui uma absorção UV-vis máxima a 515 nm (Huang et al., 2005). Essa análise baseia-se na captura desse radical por compostos que exibem atividade redutora, o que provoca um decréscimo da absorbância. Esse decréscimo é monitorado ao longo do tempo até que se obtenha a estabilização da leitura da solução analisada. Quanto maior a capacidade antioxidante, maior o decréscimo dessa absorbância.

Os resultados são expressos pela quantidade de amostra necessária para reduzir determinada quantidade de radical DPPH, geralmente usa-se g/g, mas também podem ser realizadas conversões para se alterar as unidades. No geral, os estudos expressam a força dos compostos antioxidantes pela EC_{50} , ou seja, a quantidade de amostra necessária para reduzir a concentração inicial de DPPH pela metade (Anissi et al., 2014), que pode ser obtida através da seguinte equação:

A curva de calibração é construída com o auxílio do antioxidante 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico (trolox). Os resultados da análise são expressos em μM de trolox/ g de amostra.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Para a realização desse estudo foi utilizada uma mistura de grãos crus, sadios e defeituosos, adquiridos da empresa café Fino Grão (Contagem, MG, Brasil) provenientes da região de Manhuaçu, safra 2009/2010 correspondendo a fração rejeitada pelo separador eletrônico de grãos.

Os grãos de café foram divididos em cinco grupos: sadios, verdes, ardido claros, ardido escuros e pretos (figuras 4-8). A separação foi realizada manualmente por meio de análise visual. Separaram-se apenas aqueles que apresentaram uma aparência característica para cada tipo de defeito citado. Grãos quebrados ou cuja aparência não se assemelhava com nenhum dos grãos defeituosos pertencentes aos grupos eram descartados.



FIGURA 4 - Grãos de café sadios



FIGURA 5 - grãos de café verdes



FIGURA 6 - grãos de café ardido escuros



FIGURA 7 - grãos de café ardido claros



FIGURA 8 - grãos de café pretos

Procedeu-se a separação dos mesmos até que se obtivesse cerca de 500 g em cada grupo, quantidade suficiente para a realização de todas as análises. Uma fração de 500 g de grãos não separados também foi recolhida para ser submetida a análises. Os grãos separados foram guardados em recipientes plásticos ao abrigo da luz até o momento de serem branqueados.

Também determinou-se a composição da mistura em relação aos tipos de grãos presentes. Os resultados encontram-se esquematizados na figura 9:

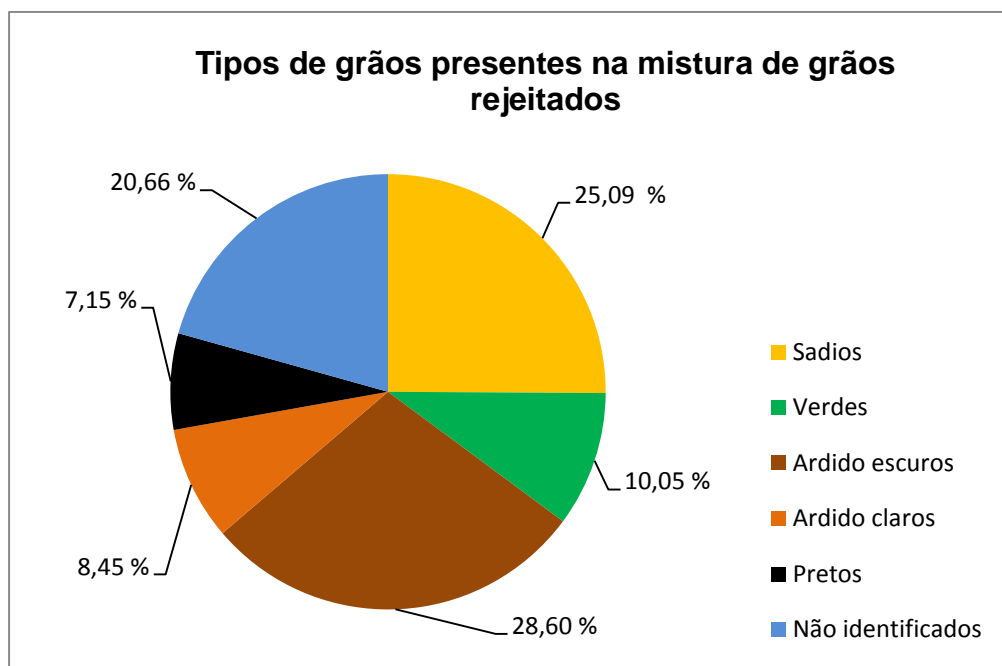


FIGURA 9 - Proporção dos tipos de grãos presentes na amostra de grãos rejeitados durante o processamento do café.

3.2 Preparo das amostras

3.2.1 Obtenção do pó de café

Essa etapa tem como objetivo inativar as enzimas polifenol oxidases e diminuir a carga microbiana das amostras. Inicialmente foi realizado um branqueamento nos grãos inteiros, que constitui-se de um aquecimento, em banho-maria, seguido de um rápido resfriamento. Durante o procedimento foi mantida uma proporção de 1:6 de grãos/água (g/mL) de acordo com Chantaro et al. (2008). Colocou-se 3 L de água em um béquer sob aquecimento em banho-maria até que se atingisse a temperatura de 90 °C. Em seguida colocou-se 500 g da mistura de grãos na água, mantendo-se o aquecimento por 3 minutos. Logo em seguida transferiu-se os grãos a um béquer contendo um banho de gelo a 3 °C e deixou-se que resfriassem por 1 minuto. Após o banho de gelo os grãos foram escorridos, para se eliminar o excesso de água, e submetidos ao processo de secagem em estufa.

Os grãos foram mantidos em uma estufa convectiva Nova Ética® a 60° C por 6 horas a fim de que se obtivesse uma umidade inferior a 9%, que é umidade normalmente encontrada em fibras comerciais (Larrauri, 1999). Após esse período, os grãos foram moídos em um moedor de café ARBEL® MCF 55 e em seguida peneirados em tamises da marca Bertel (Bertel indústrias metalúrgicas LTDA) de aberturas 20, 35 e 42 mesh. Foi recolhida a fração passante em 35 mesh (partículas menores que 425 µm) uma vez que o tamanho das partículas dessa fração se assemelha com a granulometria das fibras comerciais, que encontram-se na faixa de 0,43-0,15 mm (Larrauri, 1999). A fração retida em 20 e 35 mesh foi submetida a uma nova trituração a fim de se aumentar o rendimento do processo.

O produto moído e branqueado obtido foi acondicionado em sacos plásticos guardados ao abrigo da luz a temperatura ambiente até o momento de sua utilização.

3.2.2 Obtenção dos extratos polifenólicos a partir das amostras

Para o preparo dos extratos, seguiu-se a metodologia descrita nos Comunicados Técnicos Nos. 127 e 128 da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2007), modificando-se os solventes utilizados para maximizar a extração de compostos antioxidantes e adaptando-se o modo de preparo da amostra. Para a análise de Folin-Ciocalteu o extrato foi preparado da seguinte forma: pesou-se 0,5 g de amostra em um tubo falcon e adicionou-se 3,5 mL da solução de acetona a 50%. Agitou-se a mistura em vortex durante cerca de 7 segundos e em seguida submeteu-se a centrifugação em centrífuga a 2200 G por 10 minutos em centrífuga de bancada Celm Mod. Combate. O sobrenadante foi recolhido e o procedimento foi repetido mais duas vezes, empregando-se 3,0 mL da solução de acetona a 50%. Os sobrenadantes recolhidos foram reunidos e acondicionados em refrigeradores a -18° C até o momento da análise.

Para as análises de DPPH e ABTS 0,5 g de amostra foi misturada com 20 mL de solução metanol: água 70:30 (Ramalakshmi et al., 2008), agitada em vortex e colocada sob agitação constante em uma mesa agitadora (200 rpm a 20° C) por uma hora em Incubadora com Agitação Orbital Mod. Marco Q-250. Em seguida foi centrifugada a 2200 G por 10 minutos em centrífuga de bancada Celm Mod. Combate. O sobrenadante foi

recolhido e o procedimento foi repetido mais uma vez. Em seguida, os dois sobrenadantes foram combinados e adicionou-se solução de metanol a 70% até que se completasse 50 mL. O extrato foi acondicionado em refrigeradores a -18° C até o momento da análise.

3.3 Análises centesimais

Foram realizadas as análises de Umidade, Extrato Etéreo, Proteínas e Resíduo Mineral conforme a AOAC (1990, 2000, 2007) e Instituto Adolf Lutz - IAL (2008). A análise de Fibra Alimentar foi realizada de acordo com método enzimático gravimétrico proposto por Asp e colaboradores (1998).

3.3.1 Análise de umidade

Três gramas de amostra foram pesados em cadinhos previamente secos e pesados, e colocadas em estufa com circulação de ar a 105 °C por doze horas. Após esse período elas foram transferidas para um dessecador, onde permaneceram por 30 minutos, e foram então pesadas. A análise foi realizada em triplicata e o teor de umidade foi calculado a partir da equação 1:

$$U (\% \text{ m/m}) = \frac{100 \times N}{P} \quad (1)$$

Em que,

N = massa (g) de umidade (perda de massa em g)

P = massa (g) da amostra seca

3.3.2 Análise do resíduo mineral fixo (cinzas)

As amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana, previamente secas e pesadas, e em seguida foram levadas a uma mufla por um período de 16 horas a 550 °C, optando-se por empregar um tempo maior toda vez que se fez necessária a eliminação de resíduos de carvão. A análise foi conduzida em triplicata. O teor de cinzas foi calculado a partir da seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\% m/m)} = \frac{100 \times N}{P} \quad (2)$$

Em que,

N = massa (g) de cinzas

P = massa (g) da amostra seca

3.3.3 Análise de lipídeos

A análise de lipídeos foi realizada utilizando-se o método de Soxhlet modificado. Três gramas da amostra foram pesadas em triplicata e transferidas para um papel de filtro Melitta. O sistema foi acomodado no interior de um aparelho de extração Soxhlet modificado e mergulhado em uma quantidade de éter etílico suficiente para preencher um Soxhlet e meio. A esse aparelho foram acoplados um balão de fundo chato e um condensador. Manteve-se aquecimento constante no balão de forma que o gotejamento de éter sobre a amostra mantivesse a velocidade de 4 gotas por segundo. O tempo de duração da extração foi de 8 horas. Após esse período o balão foi recolhido e submetido a um aquecimento em rotavapor para a recuperação do solvente. Em seguida colocou-se o mesmo para secar em estufa por 2 horas. No fim desse período o balão foi colocado para resfriar em dessecador por meia hora e pesado. O teor de lipídeos foi calculado segundo a equação:

$$EE (\% \text{ m/m}) = \frac{100 \times N}{P} \quad (3)$$

Em que,

N = massa (g) de lipídeos

P = massa (g) da amostra seca

3.3.4 Análise de proteínas

O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método micro-Kjeldal, usando o fator de conversão 6,25 para cálculos dos teores protéicos (Macrae, 1989). A análise se deu em três etapas: digestão, destilação e titulação.

A primeira empregou uma mistura digestora (ácido sulfúrico + catalisador) para transformar o nitrogênio presente na amostra em sal amoniacal. 0,25g de amostra foi pesada diretamente no tubo digestor. 2,5 gramas de uma mistura de sulfato de potássio (K_2SO_4) e sulfato de potássio penta-hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) também foram pesados em papel manteiga e colocados no mesmo tubo que a amostra. Em seguida foram adicionados 7 mL de ácido sulfúrico e o sistema foi transferido ao bloco digestor onde foi aquecido gradativamente até que se atingisse a temperatura de 350 °C. Procedeu-se essa etapa até que ocorresse a completa digestão da amostra.

A etapa de destilação foi realizada no destilador de Kjeldahl Quimis®. A amostra foi adicionada de NaOH, que reagiu com o sal amoniacal e liberou amônia que foi condensada em solução de ácido bórico, de volume e concentração conhecidos contendo indicador misto.

Por fim, foi realizada a titulação, na qual se determinou a quantidade de nitrogênio presente na amostra por meio de titulação do destilado com ácido sulfúrico padronizado 0,1 mol/l.

O teor de Nitrogênio total é determinado pelo volume de ácido sulfúrico gasto na titulação sobre a massa da amostra x 100.

3.3.5 Determinação de fibras alimentares solúveis e insolúveis

Foi empregado o método enzimático-gravimétrico para a determinação das frações solúvel e insolúvel das fibras. Nessa análise a amostra foi digerida sequencialmente por meio das enzimas alfa amilase, pepsina e pancreatina para se obter a fração resistente a digestão, a partir das quais foram obtidas as frações de fibras.

Na etapa de digestão a amostra foi adicionada em um erlenmeyer e solubilizada com solução tampão. Em seguida adicionou-se a alfa amilase e procedeu-se a digestão a 100°C por 15 minutos. Após esse período ajustou-se o pH para 1,5 e adicionou-se a pepsina. O sistema foi submetido a um banho-maria com agitação constante a 40° C durante 1 hora para que ocorresse o processo de digestão. Por fim, o pH foi ajustado para 6,8 e a pancreatina foi adicionada. Submeteu-se o sistema novamente a um banho-maria a 40 °C durante 1 hora, sob agitação constante. Por fim, a etapa de digestão se deu em duas etapas. Na primeira houve a filtração dos conteúdos dos erlenmeyer em um cadinho de vidro com fundo poroso previamente tratado contendo celite, sendo que o resíduo retido no cadinho foi utilizado para o cálculo da fração de fibra insolúvel. O filtrado então foi tratado adicionando-se etanol a 60 °C e a mistura foi deixada em repouso por 1 hora para a solubilização da fibra solúvel. Em seguida, procedeu-se a etapa 2, realizando-se uma filtragem em cadinhos de vidro com fundo poroso contendo celite. A massa de amostra digerida retida nessa etapa foi utilizada para o cálculo da fração de fibra solúvel. Por fim, a fração de fibra alimentar total foi obtida pela soma das frações solúvel e insolúvel

$$\text{FAI}(\%) = \frac{\text{D1-I1-B1}}{\text{P}} \times 100 \quad (4)$$

Em que,

FAI = fibra alimentar insolúvel

D1 = massa do cadinho + resíduo após secagem a 105°C

I1 = massa do cadinho + resíduos após incineração a 550°C

B1 = (D1 – I1) do cadinho branco

P = massa da amostra seca

$$\text{FAS}(\%) = \frac{\text{D2-I2-B2}}{\text{P}} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

FAS = fibra alimentar solúvel

D2 = massa do cadinho + resíduo após secagem a 105°C

I2 = massa do cadinho + resíduos após incineração a 550°C

B2 = (D1 – I1) do cadinho branco

P = massa da amostra seca

3.4 Determinação das propriedades tecnológicas

As propriedades funcionais do produto moído foram determinadas de acordo com metodologia descrita por Seibel (2006), com ligeiras modificações. Foram determinados: Índice de Absorção de Óleo; Índice de Absorção de Água; Solubilidade em Água e; Volume de Intumescimento. Todas as análises, descritas a seguir, foram realizadas em triplicata.

3.4.1 Índice de absorção de óleo (IAO)

Pesou-se cerca de 1 grama de cada uma das amostras, em triplicata. Em seguida elas foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL previamente pesados e aferiu-se a massa do sistema tubo + amostra. Adicionou-se aos tubos contendo as amostras 20 mL de óleo de soja comercial à temperatura ambiente. Colocou-se o sistema sob agitação constante em uma mesa agitadora (75 rpm a 20 °C) por 30 minutos em Incubadora com Agitação Orbital Mod. Marco Q-250. O sistema foi então centrifugado a 2200 G por 10 minutos em centrífuga de bancada Celm Mod. Combate. O sobrenadante de cada tubo foi descartado e a massa do tubo contendo o resíduo embebido em óleo foi aferida. Para a obtenção do IAO, dividiu-se a massa do sedimento embebido em óleo pela massa da amostra seca. O resultado foi expresso em grama de óleo absorvido / grama de matéria seca.

$$\text{IAO} = \frac{\text{MO}}{\text{MS}} \quad (6)$$

Em que,

MO= massa (g) de amostra com óleo

MS= massa (g) de amostra seca

3.4.2 Índice de absorção de água (IAA)

Para se determinar o índice de absorção de água repetiu-se os passos apresentados para a determinação do índice de absorção de óleo, substituindo-se a adição de óleo pelo mesmo volume de água destilada. Calculou-se o índice de absorção de água empregando-se a equação abaixo:

$$IAA = \frac{MA}{MS} \quad (7)$$

Em que,

MA= massa (g) de amostra com água

MS= massa (g) de amostra seca

Recolheu-se o sobrenadante para determinar o índice de solubilidade em água.

3.4.3 Índice de solubilidade em água (ISA)

O sobrenadante obtido na determinação do índice de absorção de água foi transferido para cápsulas de porcelana previamente secas e pesadas. Colocou-se essas cápsulas em estufa a 105 °C por 15 horas para que houvesse a completa secagem do material. Após esse período transferiu-se as cápsulas para um dessecador para que fossem resfriadas durante 30 minutos. Em seguida elas foram pesadas. O índice de solubilidade foi então calculado através da seguinte equação:

$$ISA = \frac{(CS-C)}{M} \times 100 \quad (8)$$

Em que,

CS= massa (g) da cápsula com resíduo seco

C= massa (g) da cápsula vazia

M= massa (g) de amostra utilizada

3.4.4 Volume de intumescimento (VI)

Para se calcular o volume de intumescimento, cerca de 1 g da amostra foi misturado a um excesso de água destilada (cerca de 70 mL) em um erlenmeyer e o sistema foi colocado sob agitação constante a 150 rpm por 2 horas em uma incubadora com agitação. Após esse tempo o sistema foi transferido para uma proveta e deixado em repouso durante aproximadamente 15 horas, tempo necessário para que ocorresse a completa decantação. O volume final ocupado pela amostra na proveta foi denominado volume de intumescimento, sendo expresso em ml/grama de amostra seca.

3.5 Análise colométrica

Para a realização dessa análise empregou-se um colorímetro modelo tristimulus (HunterLab Colorflex 45/0 Spectrophotometer, Hunter Laboratories, VA, EUA) utilizando-se ângulo de observação de 10° e iluminante padrão D65 (luz diurna). Mediu-se os parâmetros L* (luminosidade), coordenada a* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b* (conteúdo de amarelo a azul). Para obtenção da cor propriamente dita, foram calculados os parâmetros h* (tonalidade) e c* (intensidade da cor) (as equações encontram-se logo abaixo). Para cada amostra foram realizadas três leituras.

$$h^* = \arctan b^*/a^* \quad (9)$$

$$c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (10)$$

3.6 Avaliação da capacidade antioxidante

Para a avaliação da capacidade antioxidante dos pós produzidos, determinou-se o teor de Fenólicos Totais e a atividade antioxidante por meio das análises de ABTS e DPPH. Para a realização destas três análises foi necessário realizar uma etapa prévia de

desengorduramento das amostras, a fim de se evitar interferências que os lipídeos poderiam provocar na análise.

3.6.1 Análise de Folin-Ciocalteu

3.6.1.1 Otimização da extração dos compostos fenólicos

Para realizar a otimização da extração dos compostos fenólicos para o teste de Folin-Ciocalteu foram preparados extratos empregando-se combinações de três solventes, três números de extrações e cinco tempos de repouso, totalizando-se 45 extratos. Os solventes empregados foram: álcool metílico a 70% (Ramalakhsmi et al. 2008, Ramalakhsmi et al. 2009), combinação de acetona a 70% e álcool metílico a 50% (Hassan et al. 2011, Souza et al. 2012) e acetona a 50% (Chantaro et al. 2008). Foram testadas uma, duas e três extrações, e 0, 10, 20, 40 e 60 minutos de repouso.

3.6.1.2 Determinação da capacidade antioxidante pelo método de Folin-Ciocalteu

A determinação de fenólicos totais foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventos (1999) com algumas adaptações. Os extratos foram diluídos 50 vezes no mesmo solvente empregado na sua extração. 1 mL desta diluição foi transferida para tubos falcon com capacidade para 15 mL, cobertos com papel laminado para impedir a passagem de luz. 5 mL de solução de reagente de Folin-Ciocalteu a 10% foram adicionados ao tubo e a mistura foi submetida a uma agitação em vórtex por 7 segundos. O sistema foi deixado sob repouso por um período de 2 a 6 minutos, sob temperatura ambiente, e, logo após esse período, foi acrescentado aos tubos 4 mL de solução de carbonato de cálcio a 7,5% para aumentar o pH da solução e as misturas foram novamente agitadas por 7 segundos e então deixadas em repouso por 2 horas na ausência de luz. Por fim, a leitura foi realizada a 765 nm em um espectrofotômetro. A curva padrão foi construída com o ácido gálico. A equação da reta foi

utilizada para o cálculo das concentrações equivalentes de ácido gálico das amostras avaliadas. As análises foram conduzidas em triplicata.

3.6.2 Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH

Para a realização desse procedimento empregou-se a metodologia descrita pela EMBRAPA (2007). Esse método mediu a queda na absorvância apresentada pela solução do radical estável 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH), após a reação com os compostos redutores presentes na amostra. A leitura foi realizada a 515 nm. Empregou-se as diluições 1:10; 1:20; 1:30; 1:40; 1:50 (v/v).

Para a construção da curva padrão empregou-se uma solução de DPPH 60 μM tendo como pontos as concentrações 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 μM . As leituras foram realizadas após misturar-se 0,1 mL de cada diluição do extrato, em triplicata, com 3,9 mL da diluição inicial de DPPH. A absorvância de cada replicata foi monitorada a cada minuto até que ocorresse estabilização da absorvância. Os valores finais registrados foram empregados no cálculo da EC_{50} :

$$\text{EC}_{50} \text{ expresso em g fruta / g DPPH}$$

$$\text{g fruta / g DPPH} = (\text{EC}_{50} \text{ (mg/L)} / 1.000 \cdot 1) / \text{g DPPH}$$

Figura 10 - Cálculo do EC_{50}

Os resultados foram expressos em g de amostra por g de DPPH e em EC_{50} ($\mu\text{g/mL}$).

3.6.3 Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS

Para realizar a determinação da atividade antioxidante pelo sequestro do radical ABTS empregou-se a metodologia descrita pela EMBRAPA (2007). Para a construção da curva padrão empregou-se 5 concentrações diferentes de 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico (ABTS). Preparou-se um total de cinco diluições dos

extratos: 1:5; 1:10; 1:15; 1:20; 1:25 (v/v), empregando-se o solvente utilizado na etapa de extração. O radical ABTS foi preparado reagindo-se 5 mL da solução estoque de ABTS com 88 μ L da solução de persulfato de potássio. A mistura foi mantida no escuro e à temperatura ambiente por um período de 16 horas. Após esse período diluiu-se 1 mL dessa mistura em álcool etílico até que se obtivesse uma absorvância de $0,7 \pm 0,05$ nm a 734 nm.

Em um ambiente escuro, transferiu-se 30 μ L de cada extrato, em triplicata, para tubos de ensaio contendo 3 ml do radical ABTS. Os tubos foram agitados por 5 segundos em agitador de tubos e, após 6 minutos prosseguiu-se a leitura em Espectrofotômetro a 734 nm. A capacidade antioxidante é proporcional ao decréscimo da absorvância. Os resultados foram expressos em μ M trolox/ grama de amostra seca.

3.7 Análise estatística

As análises foram conduzidas em triplicata e calculou-se a média e o desvio padrão para cada resultado obtido. Empregou-se a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey para se identificar diferenças significativas para os resultados a um nível de 5% de significância. Calculou-se o índice de correlação de Pearson para as análises espectrofotométricas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise centesimal

Na tabela abaixo encontram-se os resultados referentes a umidade, cinzas (base seca), lipídeos e proteínas para os grãos sadios e diferentes grupos de grãos defeituosos.

Tabela 1: Composição centesimal dos pós produzidos a partir dos diferentes grãos de café.

Parâmetro	Misturados	Sadios	Verdes	Ardido-escuros	Ardido-claros	Pretos
Umidade m/m (%)	5,21 ± 0,098 c	6,68 ± 0,18 b	6,57 ± 0,22 b	7,75 ± 0,06 a	6,92 ± 0,24b	6,92 ± 0,18 b
Cinzas m/m (%)	5,06 ± 0,20 a	4,65 ± 0,22 b	4,44 ± 0,01 bc	4,88 ± 0,045 ab	4,24 ± 0,07 c	5,17 ± 0,06 a
Lipídeos m/m (%)	15,31 ± 0,58 c	16,12 ± 0,52 bc	18,32 ± 0,75 ab	19,19 ± 1,00 a	17,33 ± 1,41 abc	18,95 ± 1,70 ab
Proteínas m/m (%)	14,71 ± 0,65 ab	13,96 ± 0,06 b	15,70 ± 0,83 a	13,79 ± 0,96 b	13,84 ± 0,35 b	15,69 ± 0,91 a
Carboidratos* m/m (%)	59,71	58,59	54,97	54,39	57,67	53,27

Valores expressos em g/100 g em base seca. Valores médios ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas de uma mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 95% de confiança. * Carboidratos calculados por diferença (100 - Umidade, cinzas, lipídeos e proteínas).

A análise de umidade foi realizada nos grãos já branqueados a fim de se verificar se a secagem a 60°C por 6 horas, seguida da moagem dos grãos (etapa essa que também contribui para a secagem, uma vez que se observa um ligeiro aumento na temperatura do pó, Clark & Macrae, 1989) é suficiente para se garantir 9% ou menos de umidade, limite esse determinado por Larrauri et al. (1999). Considerando-se que nenhum dos pós produzidos atingiu mais que 9% de umidade, pode-se afirmar que o tempo e temperatura de secagem empregados são capazes de criar condições desfavoráveis para o crescimento de micro-organismos nas amostras, garantindo assim uma maior estabilidade das mesmas.

Para a análise do resíduo mineral fixo, as médias dos valores encontrados formam uma faixa de 4,24 - 5,17%, o que está de acordo com o fato do café cru normalmente apresentar cerca de 4% de cinzas, calculadas em base seca (Clark & Macrae, 1989). Os grãos pretos apresentaram os maiores teores, juntamente do grupo de grãos misturados e dos grãos ardidos. Esses resultados estão próximos dos resultados encontrados por Oliveira et al. (2006) que é de 4,8-5,8%, e por Vasconcelos et al. (2007) que variou de 4,7 a 6%, ambos para grãos de café defeituosos. Esses autores também observaram que os grãos pretos obtiveram um teor de cinzas maior que os demais.

Os resultados obtidos para lipídeos encontram-se na faixa de 15,31-19,19% sendo o maior valor pertencendo ao grupo de grãos ardido escuros e o menor pertencendo a mistura de grãos rejeitados. O esperado seria um valor intermediário para o grupo dos grãos misturados, mas deve-se levar em consideração que nesse grupo estão presentes também grãos defeituosos que não foram classificados, que também contribuem para o valor final de lipídeos e, portanto, podem ser o motivo dessa incoerência.

De acordo com Mazzafera (1999) grãos sadios apresentam um índice de lipídeos maior que grãos defeituosos. Isso não foi observado nos resultados obtidos. O valor encontrado para os grãos sadios, entretanto, está de acordo com os valores encontrados por Kroplien (1963), que obteve uma faixa de 14,2-16,8% de óleo em grãos de café Arábica.

Os teores obtidos são relativamente altos quando comparado aos valores obtidos por Folstar (1985), Nykolova-Damyanova et al. (1998), Turatti (2001), Vila et al. (2005) e Oliveira et al. (2006), que caem na faixa de 9 a 15% calculados em base seca, mas estão de acordo com o fato do óleo e a cera constituírem cerca de 8 a 18% da massa seca dos grãos crus de café (Esquivel et al., 2012) e parte da cera presente ser solúvel em solventes orgânicos (Macrae, 1989). Esses valores altos também podem ser justificados pelo fato de pós ricos em fibras originados do café costumarem apresentar maior índice de lipídeos quando possuem menor granulometria (0,15-0,42 mm) e são extraídos utilizando-se éter (Folstar, 1985).

O teor de proteínas foi maior para grãos verdes e pretos e menor para grãos sadios e ardidos. O grupo de grãos misturados obteve um valor intermediário, não diferindo estatisticamente, a um nível de 5% de significância dos dois extremos. Segundo Macrae

(1989) os valores para proteínas totais, quando não são feitas correções para cafeína e trigonelina, caem na faixa de 13-16% em base seca, o que está de acordo com os valores encontrados. Os resultados são semelhantes aos apresentados por Oliveira et al. (2006), que também apontam os grãos pretos como aqueles com os maiores valores de proteína, sendo maiores que os grãos sadios (não defeituosos). Nesse mesmo trabalho, os autores demonstraram que o maior valor obtido para grãos pretos se devia, na verdade, à interferência da cafeína e trigonelina.

Os teores de fibra total, solúvel e insolúvel encontram-se na tabela 2:

Tabela 2: Teor de fibra insolúvel, solúvel e total dos pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.

	Misturados	Sadios	Verdes	Ardido escuros	Ardido claros	Pretos
Fibras insolúveis m/m (%)	57,27 ± 1,56 a	48,01 ± 1,35 c	51,10 ± 0,39 b	47,5 ± 0,35 c	52,39 ± 0,26 b	59,22 ± 0,17 a
Fibras solúveis m/m (%)	3,02 ± 0,46 a	1,87 ± 0,05 a	2,35 ± 0,34 a	3,31 ± 0,72 a	2,56 ± 0,35 a	3,47 ± 1,16 a
Fibras totais m/m (%)	60,29 ± 1,11 a	49,88 ± 1,40 c	53,45 ± 0,69 b	50,81 ± 0,38 bc	54,95 ± 0,61 b	62,69 ± 1,23 a

Valores expressos em g/100 g. Valores médios ± desvio padrão (n=3). Médias seguidas de uma mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si pelo teste de Tuckey, a 95% de confiança.

O teor de fibras insolúveis foi maior nos grupos preto e misturados e menor nos sadios e ardido escuros. Em relação as fibras solúveis não houveram diferenças entre os grupos a um nível de 5% de significância.

Comparando-se os resultados obtidos com aqueles apresentados por Murthy & Naidu (2012) para outros resíduos da produção de café, percebe-se que a porcentagem de fibras insolúveis dos grãos defeituosos é maior que esse mesmo índice na polpa (10%), na casca (26%) e na borra (8%) de café, mas é menor que na película prateada (64%). Já a porcentagem de fibra solúvel presente nos grãos defeituosos é menor que aquela presente nesses resíduos mencionados. Melo (2013) obteve, para cascas e polpa de café,

valores de fibras totais na faixa de 65,21-67,08%. Borreli et al. (2004) encontraram 62,4% de fibras totais para a película prateada do café.

Em relação a outras fontes de fibras encontradas na literatura é possível perceber que as amostras analisadas possuem um menor teor de fibras totais quando comparado a cascas de manga (72,3% de fibras totais, Hassan et al., 2011), sementes de maracujá desengorduradas (85,9% de fibras alimentares totais, sendo 84,9% de fibras insolúveis e 0,97% de fibras solúveis, Chau & Huang, 2004) e cascas de maracujá (70,67% de fibras totais em base seca, Souza et al. 2008). As amostras analisadas apresentam maiores teores de fibras quando comparadas aos valores encontrados por Repo-Carrasco-Valencia et al. (2011) para Quinoa (10,77%-15,99% de fibras totais), por Redondo-Cuenca et al. (2008) para sementes de soja (24,36% de fibras totais, divididas entre 20,86% de fibras insolúveis e 3,5% de fibras solúveis) e por Reyes-Caudillo et al. (2008) para frações fibrosas de semente de Chia (41,41% de fibras alimentares totais). Os grupos de grãos sadios e defeituosos também possuem uma quantidade maior de fibras totais quando comparadas ao trigo (9,6%) e farelo de trigo (43,5%) analisados por Borreli et al. (2004).

Os valores encontrados encontram-se próximos dos valores encontrados nos trabalhos de Redondo-Cuenca et al. (2008) para os resíduos da produção do leite de soja (Okara) (55,48% de fibras totais, sendo 50,77% de fibras insolúveis e 4,71% de fibras solúveis) e de Tseng & Zhao (2013) para o bagaço da uva (61,32% de fibras alimentares totais).

4.2 Análises tecnológicas

As propriedades tecnológicas foram determinadas para todos os grupos amostrais e os resultados encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 3: Índice de absorção de óleo (IAO), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA) e volume de intumescimento dos pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café.

Parâmetro tecnológico	Misturados	Sadios	Verdes	Ardido claros	Ardido escuros	Pretos
IAO	2,22 ± 0,05 a	2,27 ± 0,01 a	2,26 ± 0,10 a	2,57 ± 0,13 a	2,37 ± 0,05 a	2,56 ± 0,70 a
IAA	3,56 ± 0,17 b	3,67 ± 0,11 c	3,91 ± 0,05 bc	3,54 ± 0,03 c	4,5 ± 0,08 a	4,53 ± 0,08 a
ISA	20,4 ± 0,19 c	24,76 ± 0,22 a	22,5 ± 0,10 b	23,76 ± 0,23 ab	17,92 ± 0,40 d	14,19 ± 1,39 e
VI	4,97 ± 0,03 b	3,99 ± 0,01 c	4,89 ± 0,07 b	5,94 ± 0,002 a	4,70 ± 0,27 b	6,31 ± 0,28 a

Valores médios ± desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si, pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. **IAO** - índice de absorção de óleo, **IAA** - índice de absorção de água, **ISA** - índice de solubilidade em água, **VI** - volume de intumescimento.

Para o índice de absorção de óleo não foram identificadas diferenças significativas entre grãos sadios e defeituosos e nem dentre os diferentes tipos de grãos defeituosos. Os valores encontrados são próximos dos valores encontrados por Alfredo et al. (2009) em frações fibrosas de Chia (2,02 g/g ms). No trabalho de Elleuch et al. (2014) o índice de absorção de óleo encontrado para o concentrado de fibras de tâmara (2,69 g/g ms) foi superior ao determinado para os grãos de café, mas já o tegumento de gergelim apresentou um valor médio mais próximo (2,15 g/g ms).

Figuerola et al. (2005) obteve valores de IAO para bagaço de maçã (1,45 g/g ms), casca de laranja (1,81 g/g ms) e casca de limão (1,48 g/g ms). Esse mesmo índice foi de 3,3 g/g ms para o pó preparado a partir da casca da manga (Hassan et al., 2011). Chau & Huang (2004) analisaram as frações ricas em fibras insolúveis da semente de maracujá e obtiveram os valores de 2,76 g/g ms para a celulose, 3,72 g/g ms para as fibras insolúveis,

3,52 g/g ms para as frações insolúveis em álcool e 2,07 g/g ms para as frações insolúveis em água.

Para o índice de absorção de água, os grãos defeituosos pretos e ardido escuros apresentaram os maiores resultados, enquanto que os ardido claros e os sadios obtiveram os menores valores. Esses valores são semelhantes aos encontrados por Seibel (2006) para farinha desengordurada de coltilédones de soja (3,8 g/g ms) e maiores que os valores encontrados em cascas de laranja (1,65 g/g), de limão (1,85 g/g ms) e em bagaço de maçã (1,78 g/g ms). Já os valores encontrados por Hassan et al. (2011) (11,6 g/g ms para as fibras presentes na casca de manga), Elleuch et al. (2011) (7,3 g/g ms para fibras de laranja) e Grigelmo-Miguel & Martina-Belloso (1999) (18,6 g/g ms para fibras de cenoura), encontram-se todos acima dos valores encontrados para os grãos de café.

No trabalho de Leão (2013) constam resultados de índice de absorção de água para diferentes frações do pequi e para a farinha de trigo. Para o pequi os valores variam na faixa de 3,74-5,01 g/g ms enquanto que para a farinha de trigo o valor encontrado foi de 2,75 g/g ms. Elleuch et al. (2014) encontraram 4,61 g/g ms para concentrado de fibras de tâmara e 3,53 g/g ms para tegumento de gergelim. Todos esses valores são próximos dos valores determinados para os grãos de café.

O índice de solubilidade foi maior em grãos sadios e ardido claros e menor em grãos pretos. Esse índice encontra-se diretamente relacionado com o conteúdo de fibras solúveis. Já o volume de intumescimento foi maior nos grãos pretos e menor nos grãos sadios. Geralmente esse parâmetro encontra-se associado de forma diretamente proporcional com o índice de absorção de água (Seibel, 2006). Essa informação condiz com o fato dos grãos pretos terem apresentado o maior valor de absorção de água e de volume de intumescimento e também com o fato dos grãos sadios terem apresentados os menores valores nesses dois parâmetros. Já os valores apresentados pelos grãos ardido claros não seguiram essa tendência, uma vez que apresentam um valor de volume de intumescimento alto (não diferente do valor apresentado pelos grãos pretos a um nível de 5% de significância) e um índice de absorção de água baixo (não diferente do valor apresentado pelos grãos sadios a um nível de 5% de significância).

4.3 Colorimetria

Os resultados para os parâmetros medidos: luminosidade (L^*), coordenada a^* (conteúdo do vermelho ao verde) e coordenada b^* (conteúdo do amarelo ao azul) e para os parâmetros tonalidade (h^*) e intensidade da cor (c^*), calculados a partir dos três primeiros encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 4: Determinação dos parâmetros de cor para os pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café

Parâmetros	Misturados	Sadios	Verdes	Ardido escuros	Ardido claros	Pretos
L^*	54,63 ± 1,15 d	69,41 ± 0,19 a	64,63 ± 0,27 b	46,82 ± 0,57 e	62,66 ± 0,29 c	31,49 ± 0,82 f
a^*	2,8 ± 0,14 c	1,77 ± 0,08 e	2,3 ± 0,03 d	5,08 ± 0,09 a	4,29 ± 0,06 b	0,23 ± 0,04 f
b^*	21,97 ± 0,19 b	19,00 ± 0,29 d	22,68 ± 0,09 a	20,21 ± 0,47 c	21,30 ± 0,20 b	12,26 ± 0,49 e
h^*	82,73 ± 0,31 c	84,68 ± 0,18 b	84,22 ± 0,06 b	75,89 ± 0,31 e	78,62 ± 0,08 d	88,93 ± 0,16 a
c^*	21,65 ± 0,21 bc	19,08 ± 0,29 d	22,80 ± 0,09 a	20,84 ± 0,47 c	21,73 ± 0,21 b	12,26 ± 0,49 e

Valores médios ± desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma linha, não diferem entre si, pelo Teste de Tukey, a 5% de significância.

L^* representa a escala de cor preto-branco, variando de 0 a 100. Quanto mais clara a amostra, maior é o valor de L^* . Mendonça et al. (2009) também realizaram uma análise colorimétrica em pós produzidos a partir de grãos arábica divididos da mesma forma que no presente estudo, com exceção para o grupo de defeitos misturados. Os valores de L^* encontrados por esses autores apresentam-se coerentes com os das amostras analisadas, apesar de eles não terem realizado uma etapa de branqueamento durante a preparação do pó. Isso pode ser um indício de que o branqueamento não influencia de forma significativa na luminosidade das amostras.

A variável a^* indica a posição da cor do material no eixo verde-vermelho, enquanto que b^* fornece a descrição da cor da amostra no eixo amarelo-azul. Não se pode utilizar esses parâmetros separadamente para se justificar a cor dos grãos, uma vez que eles são mutuamente dependentes.

O parâmetro h^* descreve a tonalidade da cor, definindo a cor propriamente dita, enquanto que c^* determina a intensidade da cor. Valores maiores de c^* indicam maior intensidade da cor. Os grãos verdes possuem o maior valor de c^* enquanto que os pretos apresentam os menores valores. Isso também está de acordo com o trabalho de Mendonça et al. (2009). Os valores de h^* também encontram-se coerentes com esse estudo, tendo os grãos pretos com os valores mais altos e os ardido escuros com os valores mais baixos. Isso indica que a tonalidade e a intensidade da cor também não foram afetadas pela etapa de branqueamento.

A etapa de branqueamento tem como finalidade desativar a enzima polifenol oxidase e diminuir a carga microbiana das amostras, mas também é capaz de clarear as mesmas. Esse clareamento pode ser benéfico caso o material branqueado vá a ser empregado no enriquecimento de alimentos, uma vez que nessa ocasião é desejável que o aditivo não influencie na cor do produto final. O fato do branqueamento não afetar a coloração das amostras de grãos de café aumenta a probabilidade desse material ter que sofrer algum procedimento de clareamento adicional antes de ser incorporado a uma formulação.

4.4 Avaliação da capacidade antioxidante

4.4.1 Otimização da extração para a análise de compostos fenólicos pelo método de Folin-Ciocalteu

Levando-se em consideração os parâmetros: tempo de extração (0, 10, 20, 40, 60 minutos), número de extrações (1, 2 e 3) e solvente utilizados (acetona a 50%, metanol a 70% e acetona 70%:metanol 50%), todas as 45 combinações possíveis desses parâmetros foram preparadas e lidas individualmente, os valores das leituras foram empregados no cálculo dos fenólicos totais e os resultados foram comparados entre si. A melhor combinação foi escolhida baseando-se nos maiores valores obtidos para a capacidade antioxidante e, como critério de desempate (em caso de dois valores terem sido considerados semelhantes pelo teste de Tukey a 5% de significância), decidiu-se optar pelo método que consumia menos tempo, a fim de se otimizar o procedimento.

Escolheu-se o método de extração envolvendo o solvente acetona a 50%, 3 extrações, com 0 minutos de extração (dados em anexo).

4.4.2 Análise de Folin-Ciocalteu

Os resultados obtidos por meio da análise de Folin encontram-se reunidos na tabela abaixo:

Tabela 5: teor de compostos fenólicos totais para os pós ricos em fibras produzidos a partir dos diferentes grupos de grãos de café:

Grupo	Fenólicos totais (mg EAG/g de café)
Misturados	66,27 ± 2,13 c
Sadios	66,70 ± 2,97 bc
Verdes	71,34 ± 0,52 ab
Ardido escuros	57,08 ± 1,23 d
Ardido claros	74,49 ± 1,56 a
Pretos	22,47 ± 0,16 e

Valores médios ± desvio padrão. Médias seguidas de mesma letra, em uma mesma coluna, não diferem entre si, pelo Teste de Tukey, a 5% de significância.

O grupo que apresentou o maior teor de fenólicos totais foi o de grãos ardido claros. O grupo correspondente a todos os defeitos misturados obteve um valor intermediário e o grupo de grãos pretos apresentou o menor teor de fenólicos totais. Considerando-se que boa parte dos grãos pretos foi submetida a fermentação em contato com o solo, sofrendo, inclusive, a ação de micro-organismos, pode-se suspeitar que seja esta a razão pela qual a quantidade de compostos fenólicos seja menor em comparação com os outros grupos.

Cheong et al. (2013) encontraram valores que variaram de 43,7 a 53,76 mg EAG/g de café para cafés crus oriundos de diferentes regiões da Indonésia, Tailândia e China. Esses valores encontram-se relativamente próximos dos valores encontrados, tanto para a amostra de grãos sadios quanto para os grupos de grãos defeituosos.

No trabalho de Melo (2013) constam os valores de polifenóis totais para casca e polpa de café, 5,15 g EAG/ g para casca seca, 8,23 mg EAG/ g para casca e polpa frescas, 3,00 mg EAG/ g para casca e polpas frescas branqueadas a 32,5 °C e 3,77 mg EAG/ 100g para casca e polpa frescas secadas a 50° C.

Lakenbrink et al. (2000) determinaram a quantidade de polifenóis totais para café em pó (52,5-57,0 mg EAG/g), café instantâneo (146-151 mg EAG/g /g) e chá preto (154,9-162,9 mg EAG/g). Khokhar & Magnusdottir (2012) e Luximon-Ramma et al. (2005) também investigaram o teor de polifenóis totais para o chá preto, obtendo as faixas de 80,5-134,9 mg EAG/g e 62-107 mg EAG/g, respectivamente. Para chá verde tem-se os resultados de Khokhar & Magnusdottir (2012), (65,8-106,2 mg EAG/g), Samman et al. (2001), (117,3 mg EAG/g) e Schulz et al. (1999), (61-200 mg EAG/g).

Hassan et al. (2011) encontraram, para casca de manga, o valor de $98,3 \pm 0,12$ mg EAG/g de pó rico em fibras. No trabalho de Bubonja-Sonje et al. (2011) constam os valores de polifenóis totais para o extrato polifenólico de óleo de oliva (0,279 mg EAG/g), extrato polifenólico de cacau (32,48 mg EAG/g) e extrato de alecrim (450 mg EAG/g).

No trabalho de Souza et al. (2012) constam valores de fenólicos totais para várias frutas do cerrado brasileiro, como Marolo ($739,37 \pm 7,92$ mg EAG/g), Murici ($334,37 \pm 9,07$ mg EAG/g), Jenipapo ($47,94 \pm 1,81$ mg EAG/g), Graviola ($281,00 \pm 5,40$ mg EAG/g) e Maracujá doce ($245,36 \pm 3,70$ mg EAG/g). Tseng & Zhao (2013) determinaram a concentração de polifenóis totais para o bagaço da uva encontrando 67,74 mg EAG/g.

Comparando-se os resultados de diferentes estudos que analisam os compostos fenólicos de um mesmo tipo de matéria-prima, percebe-se que, algumas vezes, os valores encontrados variam de forma significativa entre eles. Mesmo dentro de um mesmo estudo costumam ocorrer variações dentre as diferentes amostras analisadas. Mendonça et al. (2007) observaram diferenças estatisticamente significativas no conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante de cafés oriundos de diferentes cultivares. Solo, clima, altitude e presença de pragas são fatores que naturalmente provocam alterações na produção de compostos fenólicos nas plantas (Bravo, 1998). Além disso, as etapas de processamento e as condições e tempo de estocagem também afetam a quantidade de compostos fenólicos dos materiais agrícolas.

4.4.3 Avaliação da Capacidade Antioxidante pelo Método DPPH

Os valores obtidos através da análise antioxidante pelo método DPPH encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 6: Atividade antioxidante dos pós ricos em fibras expressos em g de pó/ grama de DPPH

Grupo	Atividade antioxidante g/g de DPPH
Misturados	157,09 ± 2,22 b
Sadios	103,12 ± 4,31 b
Verdes	106,59 ± 19,21 b
Ardido escuros	100,26 ± 23,00 b
Ardido claros	100,49 ± 1,91 b
Pretos	749,63 ± 106,80 a

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância.

Os resultados encontram-se expressos em g de pó/ g de DPPH, ou seja, quantos gramas de amostra são necessários para reduzir 1 grama de DPPH. Valores maiores representam uma menor capacidade antioxidante, enquanto que valores menores indicam uma maior capacidade antioxidante.

Pode-se observar que não houveram diferenças significativas entre as atividades antioxidantes dos diferentes grupos, exceto para o grupo dos grãos pretos, que apresentaram uma capacidade antioxidante menor que os demais. Isso indica que o tipo e a presença de defeitos possui pouca influência na capacidade antioxidante total dos grãos de café. Esses parâmetros são relevantes somente para aqueles grãos que sofreram o processo de fermentação no solo em conjunto com a ação de micro-organismos, que é o caso do grupo de grãos pretos. Essas alterações provavelmente promovem a degradação dos compostos que apresentam atividade antioxidante.

Os resultados também podem ser expressos em quantidade de amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH (EC₅₀), em µg/mL:

Tabela 7: EC₅₀ dos diferentes grupos amostrais em µg/mL

Grupo	EC₅₀ (µg/mL)
Misturados	1771 ± 25,24 b
Sadios	1135,22 ± 47,53 b
Verdes	1233,72 ± 222,38 b
Ardido escuros	1155,5 ± 265,04 b
Ardido claros	1198 ± 22,81 b
Pretos	5302,63 ± 755,46 a

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância.

Hassan et al. (2011) determinaram o EC₅₀ para o pó rico em fibra preparado a partir de cascas de manga e obtiveram o valor médio de 44,05 ± 0,24 µg/mL. Vignoli et al. (2011) analisaram amostras de café solúvel submetidas a diferentes torras (clara, média e escura) e número de extrações (1 ou 2), obtendo valores que variaram de 16,11 a 24,92 µg/mL para café arábica e 14,70 a 19,47 µg/mL para café robusta. Interessante observar que, nesse estudo, os autores empregaram no teste de DPPH a bebida preparada de forma direta, não havendo, portanto, uma etapa de extração por solventes, o que certamente contribuiu para obtenção de uma atividade antioxidante alta

4.4.4 Avaliação da Capacidade Antioxidante pelo Método ABTS

Os valores obtidos através da análise antioxidante pelo método ABTS encontram-se reunidos na tabela 8.

Tabela 8: capacidade antioxidante dos diferentes grupos amostrais

Grupo	Capacidade antioxidante (μM trolox/g)
Misturados	195,16 \pm 27,43 b
Sadios	223,83 \pm 6,95 ab
Verdes	198,12 \pm 13,5 b
Ardido escuros	220,89 \pm 3,87 ab
Ardido claros	245,61 \pm 10,58 a
Pretos	59,28 \pm 14,27 c

Valores médios \pm desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância.

Analisando-se a semelhança dos valores obtidos a um nível de 5% de significância, percebe-se que os grupos encontram-se relativamente próximos, com a exceção do grupo de grãos pretos, que apresentaram um valor menor que os demais. Mais uma vez isso parece indicar que a presença de defeitos possui pouca ou nenhuma influência na capacidade redutora dos grãos excetuando-se o caso dos grãos pretos.

No trabalho de Melo (2013) constam os valores para capacidade antioxidante para casca e polpa de café, 607,14 μM de trolox/ g, para casca seca, 755,90 μM de trolox/ g, para casca e polpa frescas, 437,23 μM de trolox/ g para casca e polpas frescas branqueadas a 32,5 °C e 589,47 μM de trolox/ g para casca e polpa frescas secas a 50° C.

Comparando os valores obtidos com os valores de outros materiais presentes na literatura é possível observar que os grãos de café possuem capacidade antioxidante superior ao farelo de trigo (48,5 μM trolox/g, Iqbal et al., 2005) e ao sorgo (51,7 μM trolox/g, Ragaee et al., 2006). Já em relação ao farelo de sorgo rico em taninos (512 μM trolox/g, Awika et al; 2003), à chia (488,8 μM trolox/g, Alfredo et al., 2009) e ao café liofilizado (450 μM trolox/g, Sánchez-González et al., 2005) os grãos apresentam uma atividade redutora inferior.

Souza et al. (2012) empregou o teste de ABTS em algumas frutas brasileiras oriundas do cerrado, sendo elas Marolo, Murici, Jenipapo, Graviola e Maracujá doce. Todas elas apresentaram capacidade antioxidante inferior as amostras de café analisadas,

sendo que destas, somente Marolo ($131.58 \pm 19.61 \mu\text{M trolox/g}$) possui um valor superior em relação ao grupo de grãos pretos.

Comparando-se os resultados dos três testes espectrofotométricos percebe-se que em todos eles o grupo de grãos contendo defeitos misturados não foi estatisticamente diferente do grupo de grãos sadios. No teste de DPPH os grupos de grãos defeituosos obtiveram valores estatisticamente semelhantes, enquanto que no teste de ABTS observa-se que alguns grupos não diferem estatisticamente entre si. A única exceção em ambos os testes foi o grupo de grãos pretos que apresentou um valor distinto dos demais sendo eles sempre inferior. Essa tendência se repetiu na análise de fenólicos totais, embora com menor concordância entre os grupos.

Esses resultados indicam que os grãos rejeitados durante o processamento (aqueles que são considerados como defeituosos durante o processo de separação eletrônica) possuem uma capacidade antioxidante que não difere da dos grãos sadios. Considerando-se que o café é reconhecidamente uma fonte relevante de compostos fenólicos, isso denota um potencial desse tipo de resíduo para servir de uma fonte natural desses compostos. Os resultados obtidos para o grupo de grãos pretos foi significativamente menor em comparação com os demais grupos, e, estando eles presentes no grupo de grãos misturados, seria de se esperar que a capacidade redutora desse grupo fosse rebaixada. Contudo, como a proporção de grãos pretos representa apenas 7,15% da massa total de grãos rejeitados durante o processamento, o impacto desse grupo na atividade antioxidante da mistura de grãos foi pequena. Franca et al. (2005) analisou uma amostra de grãos defeituosos e também constatou que apenas uma fração pequena da amostra, apenas 2,1% da massa dos grãos presentes, era constituída de grãos pretos.

4.4.5 Correlação de Pearson para a atividade antioxidante

O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas e pode ser empregado para correlacionar a atividade antioxidante encontrada nas amostras analisadas com o teor de compostos fenólicos presentes. Essa correlação pode ser realizada, uma vez que o grupo de compostos

fenólicos costuma ser o principal responsável pela atividade antioxidante apresentada por matérias-primas vegetais. A tabela 9 reúne os valores médios do conteúdo de compostos fenólicos quantificados pelo ensaio de Folin-Ciocalteu e da atividade antioxidante determinada pelos métodos DPPH e ABTS:

Tabela 9: Tabela comparativa dos compostos fenólicos e atividade antioxidante dos grupos amostrais determinada pelos métodos DPPH e ABTS

Grupo	Fenólicos (mg EAG.g-1 de amostra seca)	AOX-DPPH (g m.s./g DPPH.)	AOX-ABTS(μM de Trolox/g m.s.)
Misturados	66,27 \pm 2,13 c	157,09 \pm 2,22 b	195,16 \pm 27,43 b
Sadios	66,70 \pm 2,97 bc	103,12 \pm 4,31 b	223,83 \pm 6,95 ab
Verdes	71,34 \pm 0,52 ab	106,59 \pm 19,21 b	198,12 \pm 13,5 b
Ardido escuros	57,08 \pm 1,23 d	100,26 \pm 23,00 b	220,89 \pm 3,87 ab
Ardido claros	74,49 \pm 1,56 a	100,49 \pm 1,91 b	245,61 \pm 10,58 a
Pretos	22,47 \pm 0,16 e	749,63 \pm 106,80 a	59,28 \pm 14,27 c

Valores médios \pm desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância.

A correlação de Pearson foi realizada a fim de se verificar se existe correlação entre os teores de fenólicos totais e os valores encontrados para as análises da capacidade antioxidante. Também foram correlacionados os métodos DPPH e ABTS, para se verificar se ambos possuem eficácia semelhante. Os resultados encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 10: Coeficientes de Correlação de Pearson (R) entre parâmetros de capacidade antioxidante e conteúdo de fenólicos totais nos diferentes grupos amostrais

	Fenólicos totais (EAG/g)	AAT ($\mu\text{m de}$ trolox/ g m.s.)	EC₅₀ (g m.s./g DPPH)
Fenólicos totais (EAG/g)	1,00	0,93*	-0,95*
AAT ($\mu\text{m de}$ trolox/ g m.s.)	0,93*	1,00	-0,95*
EC₅₀ (g m.s./g DPPH)	-0,95*	-0,95*	1,00

* Correlação significativa a 1% de probabilidade.

Quanto mais forte a correlação entre dois testes, maior o valor calculado, sendo que 1,00 corresponde a uma correlação completa. Valores negativos ocorrem quando os dois grupos de resultados são inversamente proporcionais. Isso ocorre na correlação entre Folin e DPPH e DPPH e ABTS, porque quanto menor o valor encontrado na metodologia DPPH, maior a capacidade antioxidante, enquanto que nas metodologias de Folin-Ciocalteu e ABTS maiores valores indicam maior teor de compostos fenólicos e maior capacidade antioxidante, respectivamente.

5 CONCLUSÃO

Foi possível, por meio de inspeção visual e separação manual, separar cada um dos defeitos, verde, ardido escuro, ardido claro e preto, dentro de uma mistura de grãos rejeitados por uma máquina de separação automática, e obter uma quantidade suficiente de grãos em cada grupo para se realizar cada uma das análises. Os resultados da análise colorimétrica indicam que a separação foi satisfatória.

O método de preparo dos resíduos foi eficiente. Foi possível obter um produto que possuísse uma granulometria adequada segundo os parâmetros descritos por Larrauri et al. (1999) e que apresentasse um teor de fibras totais relativamente alto. O conteúdo de fibras totais chega a ser maior ou semelhante ao apresentado por alguns frutos, cereais e por outros resíduos agrícolas. Isso pode indicar o potencial desses grãos de café como uma fonte natural de fibras.

A análise de umidade revelou que o procedimento de preparo das amostras foi capaz de garantir uma umidade dentro dos limites desejáveis. Os resultados para as análises de cinzas e de proteínas encontram-se dentro do esperado. Para os lipídeos foram obtidos valores maiores que os limites estabelecidos pela literatura, o que pode ser explicado pelo fato de tanto o óleo quanto a cera serem extraíveis pela metodologia empregada.

No geral as propriedades tecnológicas variaram de forma significativa nos diferentes grupos analisados. Os grãos defeituosos apresentaram valores de absorção de água e volume de intumescimento mais elevados quando comparados com os grãos sadios. Os resultados são comparáveis com valores encontrados para outros resíduos da produção agrícola. Os valores obtidos para as propriedades de hidratação torna promissor o emprego de pós ricos em fibras preparados a partir dos grãos de café como aditivos alimentares.

As análises de capacidade antioxidante revelaram que, no geral, a capacidade redutora dos diferentes grupos de grãos defeituosos e do grupo de grãos sadios é próxima, salvo para o grupo de grãos pretos. Considerando-se que o grupo de grãos misturados não foi estatisticamente diferente do grupo de grãos sadios, pode-se concluir

que os grãos rejeitados durante a produção de café possuem uma capacidade antioxidante promissora.

6 ESTUDOS POSTERIORES

O presente estudo quantificou as fibras presentes em grãos sadios e defeituosos, mas ainda faz-se necessária uma caracterização mais detalhada dessas fibras. Para isso pode-se empregar análises cromatográficas para se poder definir os componentes presente nas mesmas, em especial a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para se determinar detalhadamente possíveis diferenças no perfil de polifenóis presentes nos diferentes grãos defeituosos. Essas análises poderiam ser de grande ajuda para se conhecer mais a fundo a composição desse resíduo e facilitar futuras decisões quanto ao seu emprego em alimentos.

Após a discriminação dos componentes presentes nas fibras seria também necessária a realização de testes microbiológicos e, posteriormente, toxicológicos a fim de se avaliar a existência de possíveis riscos à saúde do consumidor que possam estar relacionados ao consumo dessas fibras. Também seriam necessários estudos clínicos que comprovem que a adição dessas fibras possui um efeito fisiológico benéfico para a saúde e também estudos que avaliem a absorção e disponibilidade dos compostos fenólicos presentes nessas fibras, no organismo do ser humano.

Por último, é necessária a realização de testes para se verificar a possibilidade de incorporação dessas fibras em produtos de confeitaria, laticínios, geleias, carnes e sopas e avaliar o quanto de fibra é possível de se adicionar em um alimento sem alterar suas características. Para isso deve-se fazer análises sensoriais com provadores treinados, para se identificar possíveis diferenças no sabor e textura, e também com consumidores para se avaliar a aceitação dos mesmos em relação ao produto.

7 BIBLIOGRAFIA

ABIC. CPQ informativo. Edição 071, Rio de Janeiro, 12 de Julho de 2013. Disponível em <<http://www.abic.com.br/publique/media/informativoCPQ071.pdf>>. Acesso em 30 dez. 2014.

ABIC. Estatísticas: produção agrícola. Disponível em <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#3651>>. Acesso em 30 dez. 2014.

AJILA, C. M., LEELAVATHI, K., PRASADA RAO U. J. S. Improvement of dietary fiber content and antioxidant properties in soft dough biscuits with the incorporation of mango peel powder. **Journal of Cereal Science**, Mysore, v. 48, n. 2, p. 319-326, setembro 2008.

ALFREDO, V. O., GABRIEL, R. R., LUIS, C. G., DAVID, B. A. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **Food Science Technology**, Mérida, v. 42, n. 1, p. 168-173, 2009.

ALVES, R. C., CASAL, S., OLIVEIRA, B. Benefícios do café na saúde: mito ou realidade? **Quim. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2169-2180, setembro 2009.

AMORIM, E. P., COHEN, K. O., AMORIM, V. B. O., PAES, N. S., SOUSA, H. N., SANTOS-SEREJO, J. A., SILVA, S. O. Caracterização de acessos de bananeira com base na concentração de compostos funcionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 4, p. 592-598, abril 2011.

ANGELO, P. M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n.1, p. 1-9, 2007.

ANISSI, J., EI HASSOUNI, M., OUARDAOUI, A., SENDIDE, K. A comparative study of the antioxidant scavenging activity of green tea, black tea and coffee extracts: A kinetic approach. **Food Chemistry**, v. 150, p. 438-447, Maio 2014.

ANON (2000) AACC Board holds midyear meeting. *Cereal Foods World* **45**, 325.

AOSHIMA, H., HIRATA, S., AYABE, S. Antioxidative and anti-hydrogen peroxide activities of various herbal teas. **Food Chemistry**, v. 103, p. 617-622, 2007.

APPELS, L., BAEYENS, J., DEGREVE, J. and DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755-781, Dezembro 2008.

ASP, N.G., JOHANSSON, C.G., HALMMER, H., SILJESTROM, M. Rapid enzymatic assay of insoluble and soluble dietary fiber. **J. Agric. Food Chem.**, v. 31, p. 476-482, 1998.

AWIKA, J., ROONEY, L., WU, X., PRIOR, R., & CISNEIROS-ZEVALLOS, L. Screening methods to measure antioxidant activity of sorghum (*Sorghum bicolor*) and sorghum products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 6657–6662, 2003.

BALASUNDRAM, N., SUNDRAM, K., SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BELITZ, H. D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P. Coffee, Tea, Cocoa. In: _____. **Food Chemistry, 4th revised and extended Edition**, Springer, 2009. pp. 938-969.

BORÉM, F. M. **Pós-colheita do café**. 1. Ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2008. 631 p.

BORRELI, C. B., ESPOSITO, F., NAPOLITANO, A., RITIENI, A., FOGLIANO, A. Characterization of a New Potential Functional Ingredient: Coffee Silverskin. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, n. 5, p. 1338-1343, Fevereiro 2004.

BRAMORSKI, A., CHEREM, A. R., MARMENTINI, C. P., TORRESANI, J., MEZADRI, T., COSTA, A. A. S. Total polyphenol content and antioxidant activity of commercial Noni (*Morinda citrifolia* L.) juice and its components. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 46, n. 4, p. 651-656, Outubro/ Dezembro 2010.

BRAVO, L. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, Novembro 1998.

BRESSANI, R., ESTRADA, E., ELIAS, L. G., JARQUIN, R., VALLE, L. U. De. Pulpa y pergamino de café. Efecto de la pulpa de café deshidratada en la dieta de ratas e pollos (Effect of dehydrated coffee pulp on mice and chicken diets), **Revista Cafetalera**, v. 164, p. 35-44, 1977.

BUBONJA-SONGE, M., GIACOMETTI, J., ABRAM, M. Antioxidant and antilisterial activity of olive oil, cocoa and rosemary extract polyphenols. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1821-1827, Agosto 2011.

BURIN, V. M., FALCÃO, L. D., GONZAGA, L. V., FETT, R., ROSIER, J. P., BORDIGNON-LUIZ, M. T. Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 4, p. 1027-1032, Outubro/Dezembro 2010.

CARVALHO, Paulo Levi de Oliveira. **Casca de café melosa ensilada na alimentação de suínos (Sticky coffee husks in swine feeds)**. 2008. 77 f. Dissertação, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

CHANTARO, P., DEVAHASTIN, S., CHIEWCHAN, N. Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. **LWT - Food Science and Technology**, v. 4, N. 10, p. 1987-1994, Dezembro 2008.

CHAU, C. F., HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres—a potential fibre source. **Food Chemistry**, v. 85, n. 2, p.189-194, Abril 2004.

CHEONG, M. W., TONG, K. H., ONG, J. J. M., LIU, S. Q., CURRAN P., Yu, B. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 388–396, Abril 2013.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. Grading, Storage, Pre-treatments and Blending. In: _____ **Coffee Vol. 2 Technology**, v.2, Londres, Elsevier Applied Science, 1987 p. 35-38.

COUTO FILHO, C. C. C., SILVA FILHO, J. C., NEIVA JÚNIOR, A. P., FREITAS, R. T. F., SOUZA, R. M. and NUNES, J. A. R. Qualidade da silagem de resíduo de manga com diferentes aditivos (Quality of mango residue silage with different additives). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n.5, p. 1537-1544, Setembro/Outubro 2007.

CRAIG, A. P., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Discrimination between Immature and Mature Green Coffees by Attenuated Total Reflectance and Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Food Science**, v. 76 n. 8, p. 1162-1168, Outubro 2011.

CRAIG, A. P., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 505-511, Julho 2012.

ELLEUCH, M., BEDIGIAN, D., MAAZOUN, B., BESBES, S., BLECKER, C., ATTIA, H. Improving halva quality with dietary fibres of sesame seed coats and date pulp, enriched with emulsifier. **Food Chemistry**, v. 145, p. 765-771, Fevereiro 2014.

Empresa brasileira de pesquisas agropecuárias – EMBRAPA. Comunicado Técnico No. 127. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre DPPH•. Fortaleza, 2007. 4p.

Empresa brasileira de pesquisas agropecuárias – EMBRAPA. Comunicado Técnico No. 128. Metodologia Científica: Determinação da Atividade 82 Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS•+. Fortaleza, 2007. 4p.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, Maio 2012.

FALLER, A. L. K., FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis em frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 43, n. 2, p. 211-218, Abril 2009.

FIGUEROLA, F., HURTADO, M. L., ESTÉVEZ, A. M., CHIFFELLE, I., ASENJO, F. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. **Food Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 395-401, Julho 2005.

FOLIN, O., DENIS, W. On phosphotungstic-phosphomolybdic compounds as color reagents. **J. Biol. Chem.**, 12, 239-243, Junho 1912.

FOLSTAR, P. Lipids. In R. J. CLARKE and R. MACRAE, **Coffee Vol. 1: Chemistry**. 1 ed. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 203–222.

FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S., MENDONÇA, J. C. F., SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 89-94, Março/ Abril 2005.

FRANCA, A. S., & OLIVEIRA L. S. Coffee processing solid wastes: current uses and future perspectives. In Ashworth G. S., Azevedo P., **Agricultural Wastes**. 1 ed. Nova Science Publishers, Inc, 2009. p. 155-189.

GRIGELMO-MIGUEL, N., MARTINA-BELLOSO, O. Characterization of dietary fiber from orange juice extraction. **Food Research International**, v. 31, n. 5, p. 355–361, Junho 1998.

HASSAN, F. A., ISMAIL, A., HAMID, A. A., AZLAN, A., AI SHERAGI S. H. Characterisation of fibre-rich powder and antioxidant capacity of *Mangifera pajang* K. fruit peels. **Food Chemistry**, v. 126, n. 1, p. 283–288, Maio 2011.

HEIMBACH, J. T., MARONE, P. A., HUNTER, J. M., NEMZER, B. V., STANLEY S. M., KENNEPOHL, E. Safety studies on whole coffee fruit. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 8-9, p. 2517-2525, Agosto/ Setembro 2010.

HUANG, D., OU, B., PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53, n. 6, p. 1841-1856, Março 2005.

IGNAT, I., VOLF, I., POPA, V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1821-1835, Junho 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). (2008) Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo:Instituto Adolfo Lutz, p. 83-160.

IQBAL, S., BHANGER, M., & ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 265–272, Novembro 2005.

KHOKHAR, S., & MAGNUSDOTTIR, S. G. M. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in the United Kingdom. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 565–570, Janeiro 2002.

KROPLIEN, U. **Green and Roasted Coffee Tests**, Gordian, Hamburg, 1963.

KUSKOSKI, E. M., ASUERO, A. G., MORALES, M. T., Fett, R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n.4, p. 1283-1287, Julho/ Agosto 2006.

LARRAURI, J. A. New approaches in the preparation of high dietary fiber powders from fruit by-products. **Food Science & Technology**, v. 10, n. 1, p. 3-8, Janeiro 1999.

LAKENBRINK, C., LAPCZYNSKI, S., MAIWALD, B., & ENGELHARDT, U. H. Flavonoids and other polyphenols in consumer brews of tea and other caffeinated beverages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 2848–2852, Julho 2000.

LEÃO, Daniela Pereira. **Avaliação comparativa do potencial de farelo de trigo comercial e pericarpo de pequi como substratos na produção de fibras com capacidade antioxidante**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.

LEE, S. J., UMANO, K., SHIBAMOTO, T., LEE, K. G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chem.**, v. 91, n.1, p. 131-137, Junho 2005.

LEIFA, F., PANDEY, A., SOCCOL, C.R. Production of *Flammulina velutipes* on coffee husk and coffee spent-ground. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 44, n. 2, p. 205–212, Junho 2001.

LIMA, A. J. B., CORRÊA, A. D., ALVES, A. P. C., ABREU, C. M. P, DANTAS-BARROS, A. M. Caracterização química do fruto jaboticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. **Archivos Latinoamericanos De Nutrición**, Caracas v. 58, n. 4, p. 416-421, Dezembro 2008.

LUXIMON-RAMMA, A., BAHORUN, T., & CROZIER, A. Antioxidant actions and phenolic and vitamin C contents of common Mauritian exotic fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 5, p. 496–502, Abril 2003.

MACRAE, R. Nitrogenous components. In: _____. **Coffee Vol.1: Chemistry** London: Elsevier Applied Science, 1989. p. 115–152.

MAGALHÃES, E. A., SILVA, J. S., SILVA, J. N., FILHO, D. O., DONZELS, S. M. L., MARTIN, S. and DUTRA, L. Casca de café associada à lenha como combustível para aquecimento indireto do ar de secagem (Coffee husks mixed with fire wood as a fuel for indirect heating of air used for drying), **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café 10, p. 66-72, 2008.

MATOS, A. T. v (Residues disposal in coffee post-processing). In: Borém, F. M., **Pós-Colheita do Café (Coffee Post Processing)**, Lavras: Editora UFLA, p. 161-201, 2008.

MATTOS, L. L., MARTINS, I. S. Consumo de fibras alimentares em população adulta. **Rev. Saúde Pública**, Guarulhos, v. 34, n. 1, p. 50-55, Fevereiro 2000.

MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 547-554, Março 1999.

MELO, J. C. S. **Avaliação do potencial tecnológico e antioxidante de cascas de café como subtrato para produção de fibras alimentares**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MENDONÇA, L. M. V. L., PEREIRA, R. G. F. A., MENDES, A. N. G., BORÉM, F. M., MARQUES E. R. Composição química de grãos crus de cultivares de *Coffea arabica* L. suscetíveis e resistentes a *Hemileia vastatrix* Berg et Br. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 31 n.2, p. 413-419, Abril 2007.

MENDONÇA, J. C. F., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Physical characterization of non-defective and defective Arabica and Robusta coffees before and after roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 4, p. 474–479, Junho 2009.

MORAIS, S. A. L., AQUINO, F. J. T., NASCIMENTO, E. A., OLIVEIRA, G. A., 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.**, Campinas, v. 28, p. 189-207, Dezembro 2008.

MOREAU, Y., ARREDONDO, J. L., PERRAUD-GAIME, I. and ROUSSOS, S. Dietary Utilisation of Protein and Energy from Fresh and Ensiled Coffee Pulp by the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. 2, p. 223-231, Março 2003.

MOYER, R. A., HUMMER, K. E., FINN, C. E., FREI, B., WROLSTAD, R. E. Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: *Vaccinium*, *Rubus*, and *Ribes*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 519-525, 2002.

MURTHY, P. S., NAIDU, M. M. Recovery of phenolic antioxidants and functional compounds by coffee industry by-products. **Food Bioprocess Technol.**, v. 5, n. 3, p. 897-903, Abril 2012.

NACZK, M., SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, Outubro 2004.

NAMANE, A., MEKARZIA, A., BENRACHEDI, K., BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. and HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n.1-3, p. 189-194, Março 2005.

NEIVA JÚNIOR, A. P., SILVA FILHO, J. C., VON TIESENHAUSEN, I. M. E., ROCHA, G.P., CAPELLE, E. R. and COUTO FILHO, C. C. C. Efeito de diferentes aditivos sobre os teores de proteína bruta, extrato etéreo e digestibilidade da silagem de maracujá. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 3, p. 871-875, Maio/Junho 2007.

NIKOLOVA-DAMYANOVA, B., VELIKOVA, R. and GULAB, N. J. Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in crude coffee beans harvested in Brazil. **Food Research International**, v. 31, n. 6-7, p. 479-486, Agosto 1998.

NILADEVI, K. N. and PREMA, P. Effect of inducers and process parameters on laccase production by *Streptomyces psammoticus* and its application in dye decolourization. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4583-4589, Julho 2008.

NUNES, A. A., FRANCA, A. S. and OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 5, p. 1786-1792, Março 2009.

OIV (Office International de la Vigne et du Vin) (1990) **Indice de Folin-Ciocalteu**. In Recueil des Méthodes Internationales d'Analyses des Vins et des Moûts, p. 269-270. OIV, Paris.

OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S., MENDONÇA, J. C. F. and BARROS-JÚNIOR, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans, **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 235-239, Abril 2006.

OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S., CAMARGOS, R. R. S. and FERRAZ, V. P. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3244-3250, Maio 2008a.

OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S., ALVES, T. M. and ROCHA, S. D. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 13, p. 507-512, Julho 2008b.

PALMAROLA-ADRADOS, B., CHOTEBORSKÁ, P., GALBE, M. and ZACCHI, G. Ethanol production from non-starch carbohydrates of wheat bran. **Bioresource Technology**, v. 96, n.7, p. 843–850, Maio 2005.

RAGAE, S., ABDEL-AAL, E., & NOAMAN, M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. **Food Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 32–38, 2006.

RAMALAKSHMI, K., KUBRA I. R., RAO, L. J. M. Antioxidant potential of low-grade coffee beans. **Food Research International**, v. 41, n. 1, p. 96-103, 2008.

RAMALAKSHMI, K., Rao, L. J. M., ISHIKAWA, Y. T., GOTO, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. **Food Chemistry**, v. 115, n.1, p. 79-85, Julho 2009.

RAVEN, R. P. J. M., GREGERSEN, K.H. Biogas plants in Denmark: successes and setbacks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 1, p. 116-132, Janeiro 2007.

REPO-CARRASCO-VALENCIA, R. A., SERNA, L. A. Quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd.) as a source of dietary fiber and other functional components. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 31, n. 1, p. 225-230, Janeiro/Março 2011.

REDONDO-CUENCA, A., VILLANUEVA-SUÁREZ, M. J., MATEOS-APARICIO, I. Soybean seeds and its by-product okara as sources of dietary fibre. Measurement by AOAC and Englyst methods. **Food Chemistry**, v. 108, n. 3, p. 1099-1105, Junho 2008.

REYES-CAUDILLO, E., TECANTE, E., VALDIVIA-LOPÉZ, M. A. Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Chemistry**, v. 107, n. 2, p. 656-663, Março 2008.

SAMMAN, S., SANDSTROM, B., TOFT, M. B., BUKHAVE, K., JENSEN, M., SORENSEN, S. S., HANSEN, M. Green tea or rosemary extract added to foods reduces nonheme-iron absorption. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 73, n. 3, p. 607–612, Março 2001.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, I., JIMÉNEZ-ESCRIG, A., & SAURA-CALIXTO, F. In vitro antioxidant activity of coffees brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 133–139, Março/ Abril 2005.

SAENGER, M., HARTGE, E. -U., WERTHER, J., OGADA, T. and SIAGI, Z. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, v. 23, n. 1, p. 103-121, Maio 2001.

SALMONES, D., MATA, G. and WALISZEWSKI, K.N. Comparative culturing of *Pleurotus* spp. on coffee pulp and wheat straw: biomass production and substrate biodegradation, **Bioresource Technology**, v. 96, n. 5, p. 537-544, Março 2005.

SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant dietary fibre: a new functional ingredient **ERNÄHRUNG/NUTRITION**, v. 34, p. 509-514, Dezembro 2010.

SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant dietary fiber product: A new concept and a potential food ingredient. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n.10, p. 4303-4306, Setembro 1998.

SCHULZ, H., ENGELHARDT, U. H., WEGENT, A., DREWS, H.-H., & LAPCZYNSKI, S. Application of near-infrared reflectance spectroscopy to the simultaneous prediction of alkaloids and phenolic substances in green tea leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 5064–5067, Novembro 1999.

SEIBEL, Neusa Fátima. **Caracterização, fracionamento e hidrólise enzimática dos componentes do resíduo do processamento da soja [(*Glycine max* (L.) Merrill], fibras dos cotilédones**. Orientador: Adelaide Del Pinho Beléia. 2006. 111 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos da Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent. In: PACKER, L. **Methods in Enzymology**, 1999.

SINGLETON, V. L., ROSSI, J. A. Jr. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **Amer. J. Enol. Viticult.**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOARES, M., CHRISTEN, P., PANDEY, A., SOCCOL, C.R. Fruity flavour production by *Ceratocystis fimbriata* grown on coffee husk in solid-state fermentation. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 8, p. 857-861, Março 2000.

SOTO, M. U. R., BROWN, K., ROSS, C. F. Antioxidant activity and consumer acceptance of grape seed flour-containing food products. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 592–602, Março 2012.

SOUZA, A. L., GARCIA, R., BERNARDINO, F. S., ROCHA, F. C., FILHO, S. C. V., PEREIRA, O. G. and PIRES, A. J. V. Casca de café em dietas de carneiros: consumo e digestibilidade (Coffee husks in sheep diet: consumption and digestibility). **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 33, n. 6, p. 2170-2176, Dezembro 2004.

SOUZA, M. W. S., FERREIRA, T. B. O., VIEIRA, I. F. R. Composição centesimal e propriedades funcionais tecnológicas da farinha de casca do maracujá. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 19, n. 1, p. 33-36, Janeiro/ Março 2008.

SOUZA, V. R., PEREIRA, P. A. P., QUEIROZ, F., BORGES, S. V., CARNEIRO, J. D. S. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, v. 134, n. 1, p. 381-386, Setembro 2012.

STALIKAS, C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **J. Sep. Sci.**, v. 30, n. 18, p. 3268-3295, Dezembro 2007.

SVILAAS, A., SAKHI, A. K., ANDERSEN, L. F., SVILAAS, T., STROM, E. C., JACOBS Jr., D. R., OSE, L., BLOMHOFF R. Intakes of antioxidants in coffee, wine, and vegetables are correlated with plasma carotenoids in humans. **J. Nutr.**, v. 134, n. 4, p. 562-567, Março 2004.

TEIXEIRA, R. M. A., CAMPOS, J. M. S., VALADARES FILHO, S. C., OLIVEIRA, A. S., ASSIS, A. J., A. J., PINA, D. S. Consumo, digestibilidade e desempenho de novilhas alimentadas com casca de café em substituição à silagem de milho, **Revist Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 36, n. 4, p. 968-977, Julho/Agosto 2007.

TSENG, A., ZHAO, Y. Wine grape pomace as antioxidant dietary fibre for enhancing nutritional value and improving storability of yogurt and salad dressing. **Food Chemistry**, v. 138, n. 1, p. 356-365, Maio 2013.

TURATTI, J. M. Extração e caracterização de óleo de café (Extraction and characterization of coffee oil), **Proceedings of Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, Vitória, v. 2, p. 1533–1539, 2001.

VASCONCELOS, A. L. S., FRANCA, A. S., GLÓRIA, M. B. A., MENDONÇA, J. C. F. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 101, n.1, p. 26-32, 2007.

VIGNOLI, J. A., BASSOLI, D. G., BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, p. 863–868, Fevereiro 2011.

VILA, M. A., ANDUEZA, S., de PEÑA, M. P., Cid, C. Fatty acid evolution during the storage of ground, roasted coffees. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 9, p. 639-646, 2005.

WATERHOUSE, A. L. Determination of total phenolics. In WILEY J., Sons. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, Unit I1.1, Supplement 6, 2002.

ANEXO A - Quantidade de fenólicos extraíveis empregando-se diferentes combinações de solventes, tempo e número de extrações.

Os teores de fenólicos extraíveis (em mg/g) determinados no procedimento de otimização da extração para o método de Folin-Ciocalteu estão presentes nas tabelas 1A a 9A:

Tabela 1A: Fenólicos extraíveis utilizando-se metanol 70% como solvente e 1 extração sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	22,97 ± 0,11 a
10	21,47 ± 0,17 b
20	20,32 ± 0,51 c
40	19,92 ± 0,60 c
60	20,32 ± 0,24 c

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 2A: Fenólicos extraíveis utilizando-se metanol 70% como solvente e 2 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	36,43 ± 0,53 a
10	34,32 ± 0,47 b
20	35,32 ± 0,61 ab
40	32,27 ± 0,20 c
60	35,40 ± 0,39 ab

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 3A: Fenólicos extraíveis utilizando-se metanol 70% como solvente e 3 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	45,00 ± 0,28 a
10	43,09 ± 0,95 b
20	41,57 ± 0,33 c
40	43,09 ± 0,40 b
60	38,21 ± 0,43 d

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 4A: Fenólicos extraíveis utilizando-se acetona 50% como solvente e 1 extração sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	27,22 ± 0,48 bc
10	30,71 ± 0,75 a
20	30,60 ± 0,17 a
40	25,65 ± 1,13 c
60	29,02 ± 1,14 ab

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 5A: Fenólicos extraíveis utilizando-se acetona 50% como solvente e 2 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	51,74 ± 0,75 a
10	51,29 ± 0,57 a
20	47,95 ± 0,47 c
40	48,09 ± 0,93 c
60	51,04 ± 0,18 b

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 6A: Fenólicos extraíveis utilizando-se acetona 50% como solvente e 3 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	55,95 ± 0,49 a
10	51,35 ± 1,24 b
20	45,57 ± 0,51 c
40	45,93 ± 0,48 c
60	47,09 ± 0,16 c

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 7A: Fenólicos extraíveis utilizando-se a mistura acetona 35%: metanol 25%: água 40% como solvente e 1 extração sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	24,46 ± 0,51 a
10	18,04 ± 0,31 c
20	24,20 ± 0,59 a
40	24,88 ± 0,25 a
60	22,58 ± 0,12 b

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 8A: Fenólicos extraíveis utilizando-se a mistura acetona 35%: metanol 25%: água 40% como solvente e 2 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	47,33 ± 0,26 a
10	45,06 ± 0,62 b
20	45,73 ± 0,77 b
40	45,41 ± 0,17 b
60	48,45 ± 0,32 a

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância

Tabela 9A: Fenólicos extraíveis utilizando-se a mistura acetona 35%: metanol 25%: água 40% como solvente e 3 extrações sob diferentes tempos de extração.

Tempo de extração (minutos)	Fenólicos extraíveis mg/g
0	43,15 ± 0,58 b
10	45,03 ± 0,52 a
20	45,20 ± 0,65 a
40	45,69 ± 0,52 a
60	40,71 ± 0,42 c

Valores médios ± desvio padrão. Valores seguidos de uma mesma letra, em uma mesma coluna não diferem a um nível de 5% de significância