Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

Artigo

Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida

Durán, C. A. A.; Tsukui, A.; Santos, F. K. F; Martinez, S. T.; Bizzo, H. R.; Rezende, C. M.*

Rev. Virtual Quim., **2017**, *9* (1), 107-134. Data de publicação na Web: 22 de novembro de 2016

http://rvq.sbq.org.br

Coffee: General Aspects and its Use beyond Drink

Abstract: The study of coffee seed reaches different areas of research. Its stimulating effect besides other biological activities, in addition to more than 1,000 volatile chemicals formed during roasting from chemical transformations of its fixed constituents like caffeine, trigoneline, chlorogenic acid, carbohydrate, lipid constituents, including diterpenes and fatty acids (free and esterified), among others, add value to coffee and residues generated until reach its warm beverage. Several by-products are generated during wet and the dry processing, and also by soluble coffee industries. Such by-products can be a source of raw materials for the food, pharmaceutical and cosmetics, and are often used in power generation in boilers for mechanical dryers and fertilizer. Therefore, this review aims to show the diversity of chemical compounds that can be used from by-products generated in the coffee process.

Keywords: Coffee; Chemical compounds; By-products; Biomass.

Resumo

O estudo do grão de café é realizado por diversas áreas de pesquisa. Seu efeito estimulante e outras atividades biológicas, somados aos mais de 1000 compostos químicos voláteis formados após a torra e oriundos de transformações de seus constituintes fixos como cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos, carboidratos, constituintes lipídicos, incluindo os diterpenos e ácidos graxos (livres e esterificados), entre outros, acrescentam valor agregado ao café e aos resíduos gerados nas diversas etapas até alcançar seu principal objetivo, que é a bebida quente. Diversos resíduos sólidos são gerados durante o processamento de pós-colheita, tanto pela via úmida como pela via seca, e também pelas indústrias de cafés solúveis. Esses resíduos podem ser fonte de matéria-prima para a indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética, além de frequentemente serem usados na geração de energia em caldeiras para secadores mecânicos e como fertilizantes. Diante disso, esta revisão pretende mostrar a diversidade de compostos químicos que podem ser aproveitados a partir de resíduos gerados na linha de conhecimento do café.

Palavras-chave: Café; Compostos químicos; Resíduos; Biomassa.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Laboratório de Aromas, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

claudia.rezendeufrj@gmail.com

DOI: 10.21577/1984-6835.20170010

Volume 9, Número 1 Janeiro-Fevereiro 2017

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida

Carlos A. A. Durán,[a] Anna Tsukui,[b] Filipe Kayodè F. dos Santos,[c] Sabrina T. Martinez,[c] Humberto R. Bizzo,[a] Claudia M. de Rezende[b,*]

[a] Embrapa Food Technology, Avenida das Américas, 29501, Guaratiba, CEP 23020-470, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

[b] Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Laboratório de Aromas, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

[c] Instituto Militar de Engenharia, Seção de Ensino de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Química, Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* claudia.rezendeufrj@gmail.com

Recebido em 2 de novembro de 2016. Aceito para publicação em 20 de novembro de 2016

1. **Introdução**
2. **Café no Brasil**
   2.1. Pesquisa de café no Brasil
3. **O grão de café e seus processos de pós-colheita**
   3.1. Processamento de pós-colheita do café
4. **Constituintes químicos do café**
   4.1. Composição do grão cru e sua correlação com os resíduos do processamento
   4.2. Café torrado
5. **Aproveitamento dos grãos do café e de seus resíduos**
   5.1. Na química fina
   5.2. Na produção de biomassa para a geração de energia e biogás
   5.3. Na cosmética
   5.4. Outras aplicações
6. **Considerações Finais**

1. Introdução

O café foi descoberto há mais de mil anos na Etiópia. Segundo uma das lendas mais aceitas, o pastor Kaldi havia observado que suas cabras ficavam agitadas ao comer os frutos amarelo/vermelhos de um determinado arbusto, que na verdade seria o cafeeiro.[1] Nos dias de hoje, o café é consumido principalmente pela infusão dos grãos das espécies *Coffea arabica* e *C.canephora* (Rubiaceae). A bebida é bem conhecida por seu efeito estimulante associado à cafeína, e mais recentemente já se reconhece que outros constituintes químicos presentes no grão de café, como os ácidos clorogênicos com sua capacidade antioxidante, possuem implicações na saúde humana.[2]

No Brasil, diversos esforços vêm sendo realizados através instituições voltadas à pesquisa do café visando a melhoria da produtividade, competitividade internacional e sustentabilidade do agronegócio do cafeeiro. Aspectos agronômicos, genéticos, biotecnológicos e na composição química são os mais investigados, e fica clara a necessidade de intervenções imediatas direcionadas aos estudos dos resíduos do café e da sustentabilidade de seu processo produtivo.

Nesta revisão serão abordadas a importância econômica do café no Brasil, assim como as principais áreas de aplicação relacionadas à pesquisa científica do mesmo. Além disso, serão discutidas as diferentes vias de processamento do café, a composição química do grão cru, identificadas as principais fontes de resíduos e revisados os aspectos da borra do café torrado, com vistas ao seu aproveitamento, além das principais aplicações dos subprodutos do café.

2. Café no Brasil

O café, após 298 anos de sua entrada no Brasil, está consolidado como um dos principais produtos do agronegócio brasileiro. Representa uma importante fonte de renda, responsável pela geração de mais de 8 milhões de empregos em toda sua cadeia produtiva,[3] que pode ser dividida em: 1) fornecedores de insumos, 2) produtores rurais, 3) cooperativas, 4) corretores, 5) indústria de torra e moagem, 6) indústria de café solúvel, 7) exportadores, 8) atacadistas, 9) varejistas e 10) comércio interno, compreendidos em 3 ramos principais, produção de grãos, indústrias de torrefação e moagem, e indústrias produtoras de café solúvel.[4]

O Brasil é maior produtor de café no mundo, possuindo um parque cafeeiro (café arábica e conilon) de 2,2 milhões de hectares, distribuídos em 15 estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Groso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia e São Paulo. Os maiores produtores são Minas Gerais e Espírito Santo, responsáveis por aproximadamente o 75% da produção brasileira. Na Figura 1 é apresentada a distribuição geográfica do café no Brasil e a produção por estados para o ano de 2015, onde 74% da produção total correspondeu ao café arábica e 26% ao café conilon, o último produzido principalmente no Espírito Santo, Rondônia e Bahia.[5,6]

Dos 43,2 milhões de sacas produzidas em 2015, foram exportadas 37,1 milhões, representando aproximadamente 7 % do total das exportações do agronegócio brasileiro, ocupando assim a quinta posição no *ranking* de exportação da agroindústria. Na Tabela 1 é apresentado o valor das exportações da agroindústria do Brasil. Superado pelo complexo da soja, carnes, dos produtos florestais e complexo sucroalcooeiro, o café teve uma receita de US$ 6,15 bilhões. Desse valor, US$ 5,55 bilhões ou 90,2 % representaram vendas de café cru, deixando uma pequena participação para os subsetores de café solúvel, torrado e moído.[5]

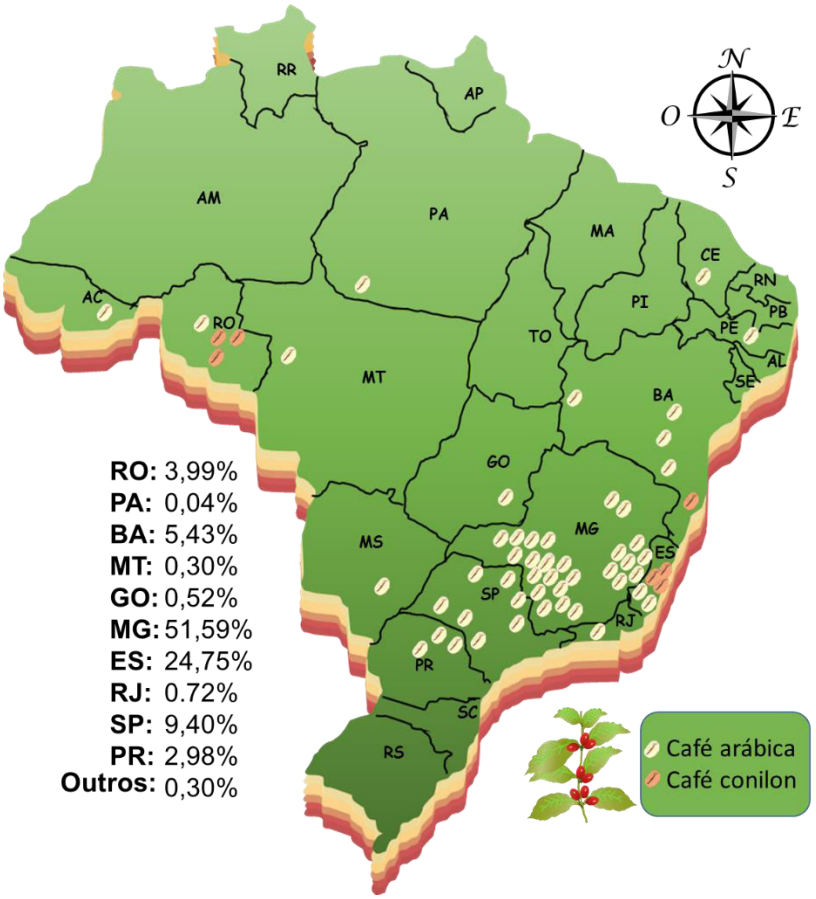


Figura 1. Distribuição e produção brasileira de café em 2015 (percentual calculado sobre as 43.235.000 milhões de sacas (60 kg) produzidas, onde 74% corresponde ao café arábica)

Tabela 1. *Ranking* (por valor de exportação) dos 5 principais produtos da agroindústria brasileira[5]

Produto	Receita em mil US$	%
Complexo da soja	27.957.062	31,69
Carnes	14.724.197	16,69
Produtos florestais	10.333.743	11,71
Complexo sucroalcooleiro	8.532.375	9,67
Cafés	6.158.740	**6,98**
Cru	5.555.415	**6,29**
Solúvel	556.404	**0,63**
Torrado e moído	10.079	**0,01**
Outros extratos, essências, concentrados	36.754	**0,04**
Cascas, películas de café e sucedâneos	88	**<0,01**

2.1. Pesquisa de café no Brasil

Atualmente, o Brasil desenvolve o maior programa de pesquisas em café do mundo, através do Consorcio Pesquisa Café, uma rede integrada de 45 instituições brasileiras de pesquisa, distribuídas em 11 estados, coordenadas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)[7,8] em parceria com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).[3] O programa abrange diversas áreas de pesquisa e gera conhecimento e tecnologia para todas as etapas da cadeia produtiva do café, distribuídos em 5 focos temáticos: 1) Sustentabilidade da cafeicultura de montanha, 2) mão de obra escassa e alto custo, 3) estresses bióticos e abióticos, 4) qualidade e marketing para rentabilidade e 5) deficiência dos processos de transferência e tecnologia,[8]que contribuíram com a evolução da cafeicultura brasileira em áreas como a genética, biotecnologia, o controle de pragas e doenças, zoneamento climático e desenvolvimentos de equipamentos.

Assim, o Brasil passou a ser um *player* importante na geração de conhecimento científico do café, com uma produção científica ativa através de diversas universidades, instituições e centros de pesquisa. Nos últimos anos observa-se um expressivo aumento no número de publicações científicas sobre pesquisas em café. As principais áreas de publicação são: agricultura, bioquímica (e correlatos), química e ambiental, entre outras. A Figura 2 apresenta o desenvolvimento cronológico das publicações científicas sobre café no Brasil, com as principais áreas de publicação e número de publicações no período de 5 anos baseado no *Scopus* (Elsevier, 2016), no período de 1960-2016 e usando como palavra-chave: "*coffee*".

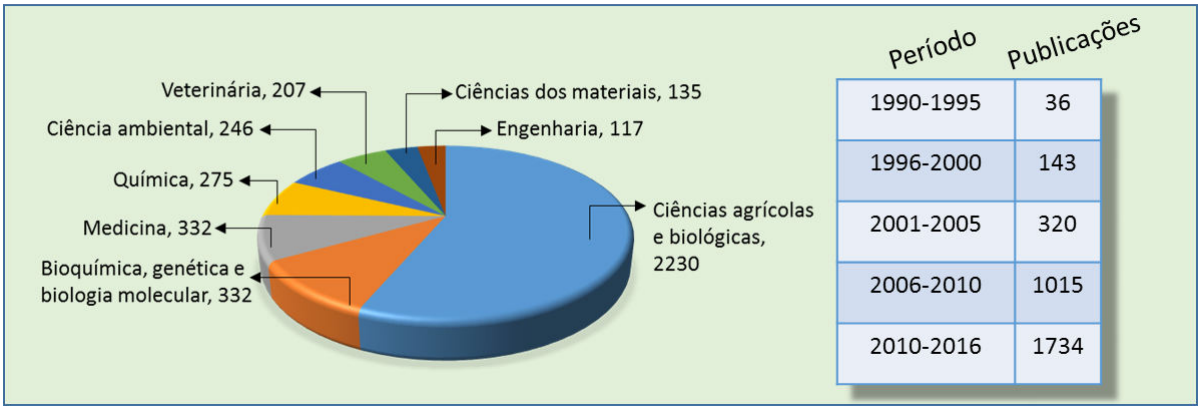


Figura 2. Desenvolvimento cronológico de publicações científicas do Brasil em relação ao café. Base de dados *Scopus* (Elsevier, 2016). Período de análise: 1960-2016. Palavras chave: "*coffee*". Data de consulta: 06 de outubro de 2016

Atualmente, o Brasil ocupa a segunda posição, depois dos Estados Unidos (EUA), no número de publicações científicas referentes ao café (Figura 3). Cabe destacar que nos EUA o maior número de publicações é na área de medicina, direcionada ao impacto do café na saúde e temas afins, enquanto no Brasil a maior contribuição está na agricultura e nas ciências biológicas, com assuntos relacionados à produção do café, em sintonia com o fato de Brasil ser o principal produtor e EUA o principal consumidor de café no mundo.

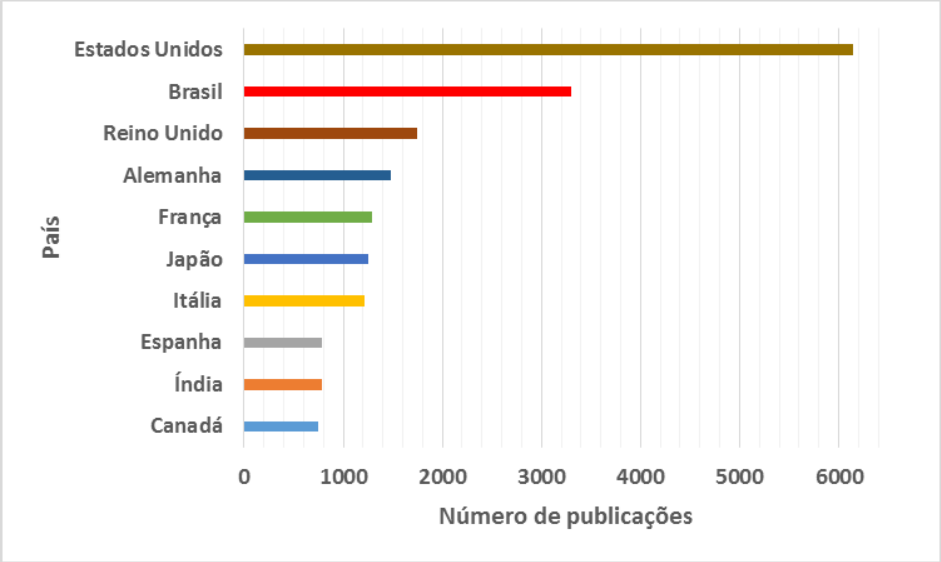


Figura 3. Relação dos principais países segundo o número de publicações em café. Base de dados: *Scopus* (Elsevier, 2016). Período de análise: 1960-2016. Palavras chave: "*coffee*". Data de consulta: 06 de outubro de 2016

Deste modo, o café representa para o Brasil e o mundo uma fonte de conhecimento que alcança diversas áreas de pesquisa, e tem despertado o interesse científico por conta de seu efeito estimulante e por outras atividades biológicas, além de oferecer um universo de mais de 1000 compostos químicos voláteis,[9] além de seus constituintes fixos, que podem acrescentar valor agregado ao café.

3. O grão de café e seus processos de pós-colheita

Os frutos do café são formados pelo exocarpo (pele/casca), mesocarpo (polpa/mucilagem), endocarpo (pergaminho) e endosperma (grão) (Figura 4). Após o beneficiamento do grão cru pode ser visualizada uma película prateada (perisperma) (Figura 4G).

Após a colheita, os frutos podem passar por duas vias de processamento diferentes: a via seca e a via úmida. Um modo adicional é o processamento conhecido como via semiúmida ou semisseca, uma variável do processo pela via úmida (Figura 5). Para a melhor compreensão de cada etapa, é necessário observar as diferenças entre os processos e as principais etapas geradoras de resíduos sólidos e líquidos. Além disso, os processos influenciam o teor dos constituintes químicos,[10,11] tais como carboidratos, lipídios, proteínas, minerais e metabólitos secundários presentes nos grãos crus. Estes são os principais grupos de constituintes do grão, que afetam a qualidade da bebida caracterizada pelo sabor e aroma intensos após o processo de torra.[12,13]

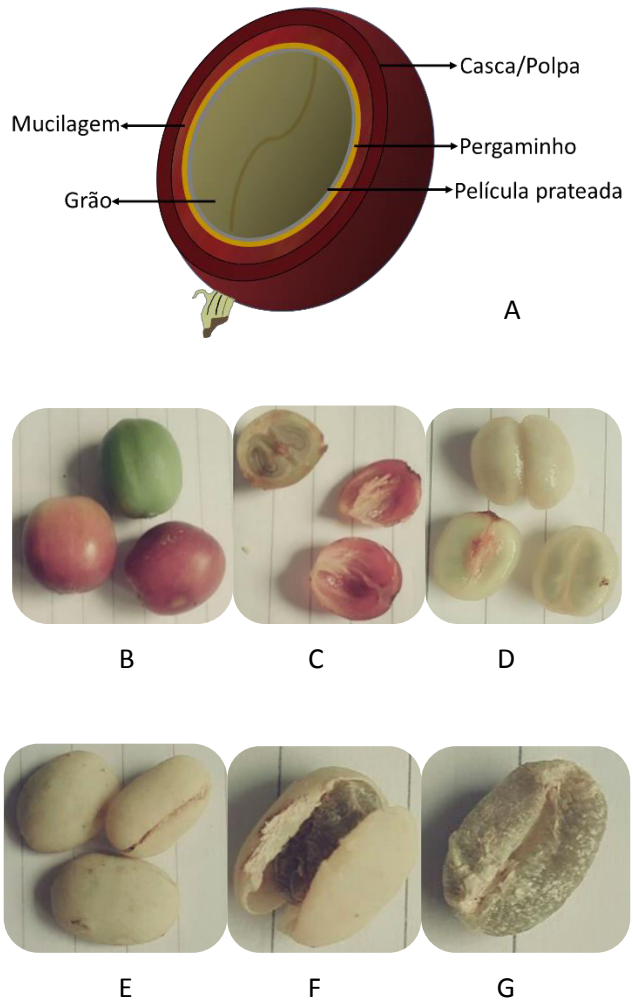


Figura 4. (A) Desenho do fruto do café e suas partes. Fotos dos frutos de cafés em: (B) diferentes estágios de maturação, (C) corte transversal do fruto com a casca removida, (D) grão com mucilagem, (E, F) grãos após secagem com o pergaminho e (G) grão cru com a película prateada

Diversos resíduos sólidos são gerados durante o processamento de pós-colheita, tanto pela via úmida como pela via seca, podendo ser fonte de matéria-prima para a indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética, além de frequentemente serem usados na geração de energia em caldeiras para secadores mecânicos e como fertilizantes,[12,14-17] como será discutido a seguir.

3.1. Processamento pós-colheita do café

3.1.1. Via úmida

Qualquer que seja o processo (exceto a catação manual), os frutos do café são colhidos em diversos estágios de maturação (Figura 5), desde verdes até maduros, estes denominados cereja. Os grãos dos frutos verdes não estão fisiologicamente bem desenvolvidos, sendo menores que os cerejas. Durante a lavagem, os grãos são separados de acordo com seus estágios de maturação, permitindo a obtenção dos cafés verdes (imaturos), maduros e excessivamente maduros.[12]

Após esta separação, os frutos de café cereja passam pela remoção mecânica da casca ainda em contato direto com a água e através de equipamentos de desintegração. Até esta etapa tem-se o processo conhecido

como semiúmido ou semisseco, onde os grãos descascados, mas ainda contendo o mesocarpo são submetidos à secagem em secadores mecânicos ou em terreiro aberto. Na via úmida ocorrerá, em seguida à remoção da casca, a remoção do mesocarpo, que se dará mecanicamente ou por fermentação controlada empregando a biota natural.[12,16,18]

A via úmida requer um grande volume de água no despolpamento e remoção da mucilagem consumindo aproximadamente 6.000 L/h para os equipamentos tradicionais.[12,16]

3.1.2. Via seca

Este tipo de processo é bastante empregado em regiões com maior incidência solar, embora o método de pós-colheita varie de acordo com o produtor e o produto que se deseja alcançar.[12]

Na via seca, os frutos são secos na sua forma íntegra, imediatamente após a colheita, em terreiro aberto ou em secador mecânico. Esta via de processamento é conhecida por produzir cafés a partir de diferentes graus de maturação do fruto, incluindo grãos de extrema maturação e grãos que secaram na própria planta, ou seja, sem a preocupação maior de selecionar os frutos na colheita. Entretanto, pode-se também usar grãos cereja após a flotação citada no item 3.1.1, seguindo imediatamente para a secagem em terreiro aberto.[12]

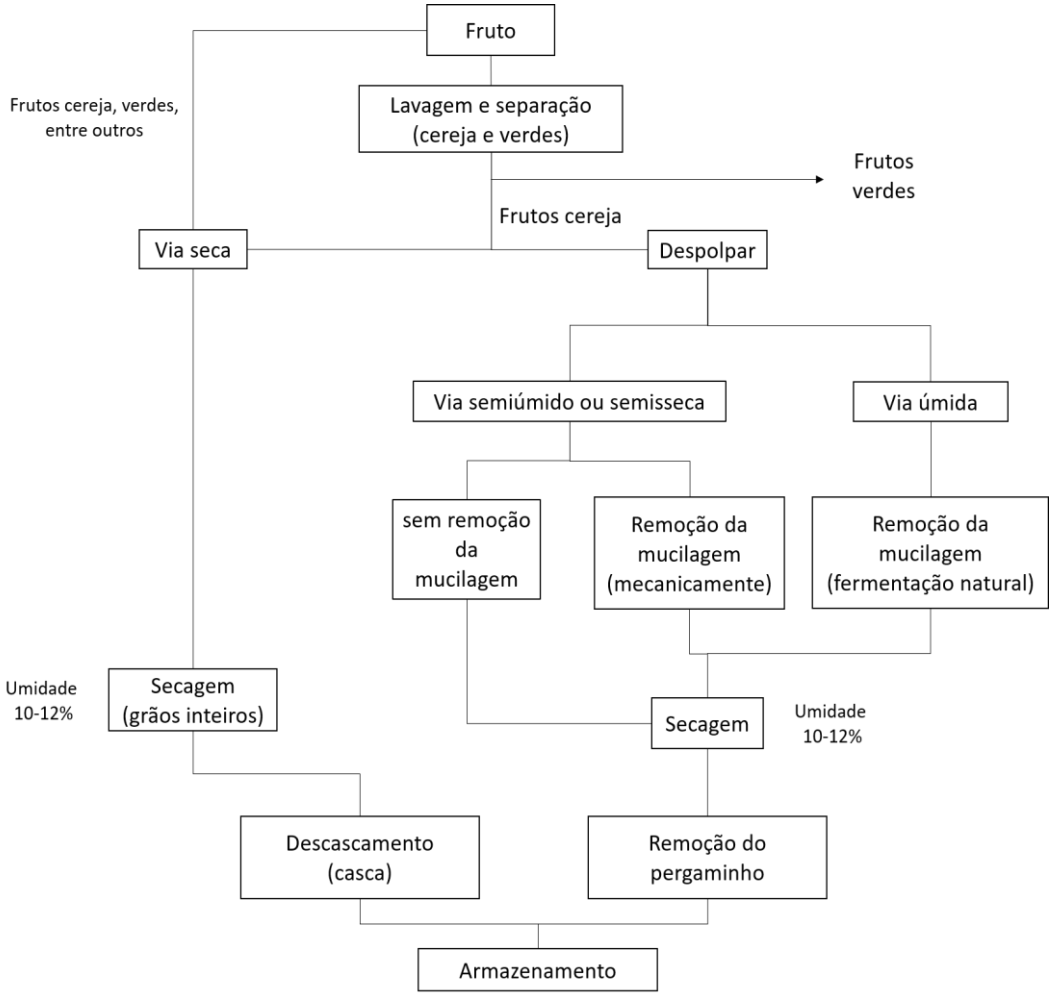


Figura 5. Fluxograma do processamento pós-colheita do café

4. Constituintes químicos do café

4.1. Composição do grão cru e sua correlação com os resíduos do processamento

A composição química do café cru (Tabela 2) é influenciada pela variedade genética,[19] condições ambientais como altitude, temperatura e umidade,[20,21] e pelo processamento pós-colheita.[22,23]

Os carboidratos (solúveis e insolúveis) são os principais constituintes do grão de café cru (40 – 65,5 %). Celulose e hemicelulose, dois polissacarídeos insolúveis, apresentam um teor de 41-43 %, e 5-10 % respetivamente. No caso dos carboidratos solúveis, o teor é de 6 – 12,5 %, e corresponde a monossacarídeos (frutose, glucose, galactose, arabinose), oligossacarídeos (sucrose, rafinose, estaquiose) e polissacarídeos (polímeros de galactose, manose e arabinose).[18,24]

Tabela 2. Composição química de grão cru de *Coffea arabica* L. e *C. canephora* var. Robusta.[18,21,25]

Componente	Café Arábica (%)	Café Robusta (%)
Cafeína	0,7 – 1,4	1,2 – 2,4
Trigonelina	1,0 – 1,2	0,6 – 0,7
Minerais	3 – 4,2	3 – 4,2
Lignina	1 – 3	1 – 3
Proteínas	11,0 – 13,0	11,0 – 13
Amino ácidos livres	0,2 – 0,8	0,2 – 0,8
Óleos	7,7 – 16,0	7,7 – 16,0
Ceras	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3
Ácidos clorogênicos totais	3,5 – 7,3	7,0 – 14,0
Ácidos alifáticos não voláteis	2 – 2,9	1,3 – 2,2
Ácidos voláteis	0,1	0,1
Carbohidratos solúveis	9 – 12,5	6,0 – 11,5
Polissacarídeos insolúveis	46 – 53	34 – 44

Existem diversos compostos nitrogenados não proteicos no grão de café cru, tais como cafeína (**1**), entre outros mostrados na Figura 6. De todos eles, o mais estudado é a cafeína (**1**) (0,7 – 1,4%), uma metilxantina com propriedades estimulantes do sistema nervoso central. Também existem descrições na literatura sobre a presença de traços de teofilina (**2**) e teobromina (**3**) (Figura 6).[18]

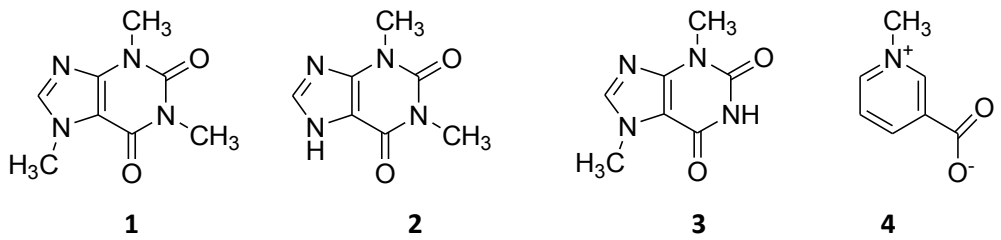
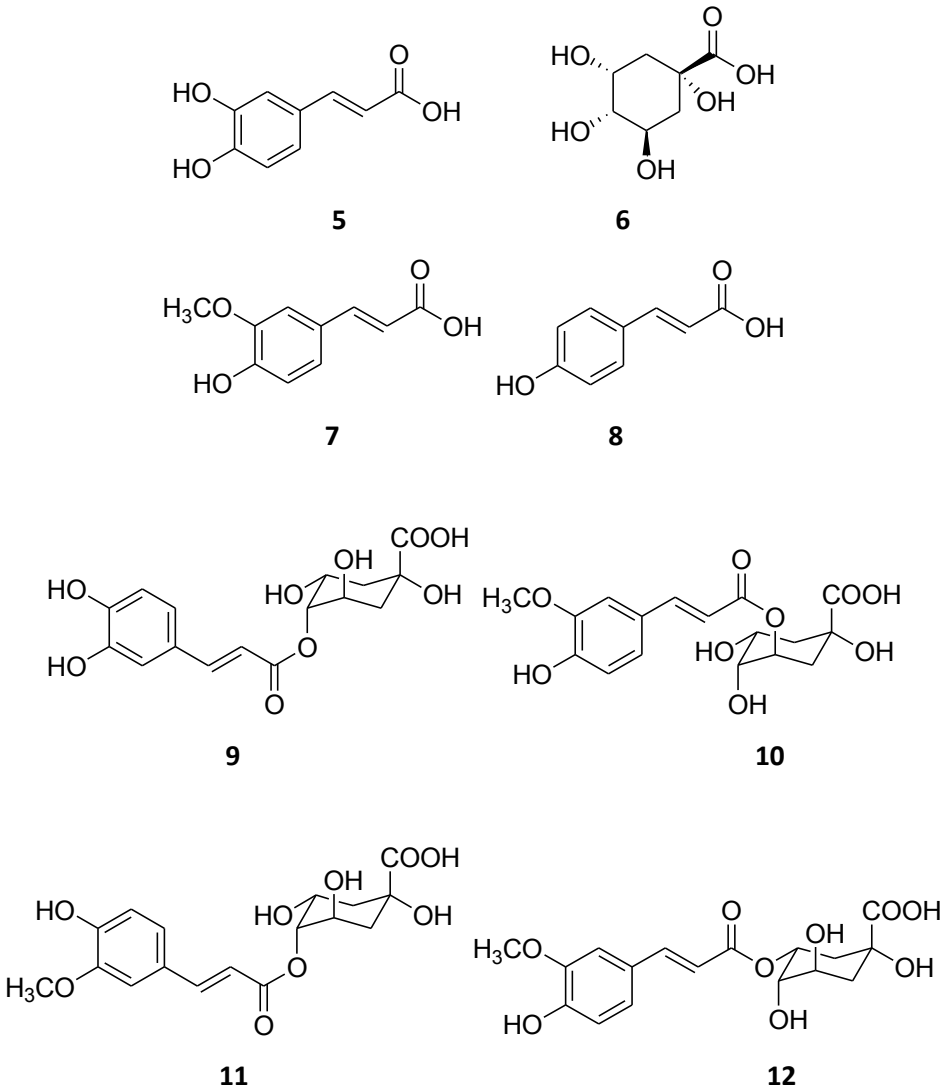
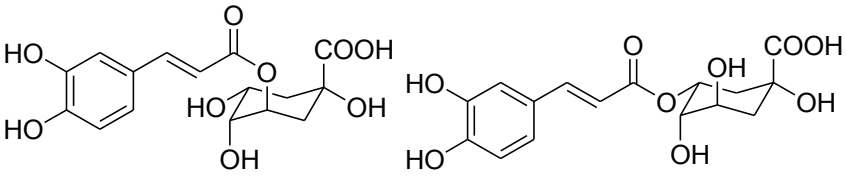


Figura 6. Estruturas químicas da cafeína (**1**), teofilina (**2**), teobromina (**3**) e trigonelina (**4**)

Os ácidos clorogênicos totais (3,5 – 14,0 %) são uma família importante de compostos fenólicos, aos quais são atribuídas propriedades antioxidantes. Os ácidos clorogênicos mais comuns no grão de café são os formados a partir do ácido caféico (**5**) e dos ácidos quínico (**6**), ferúlico (**7**) e *p*-cumárico (**8**), principalmente (Figura 7).[18,26,27]





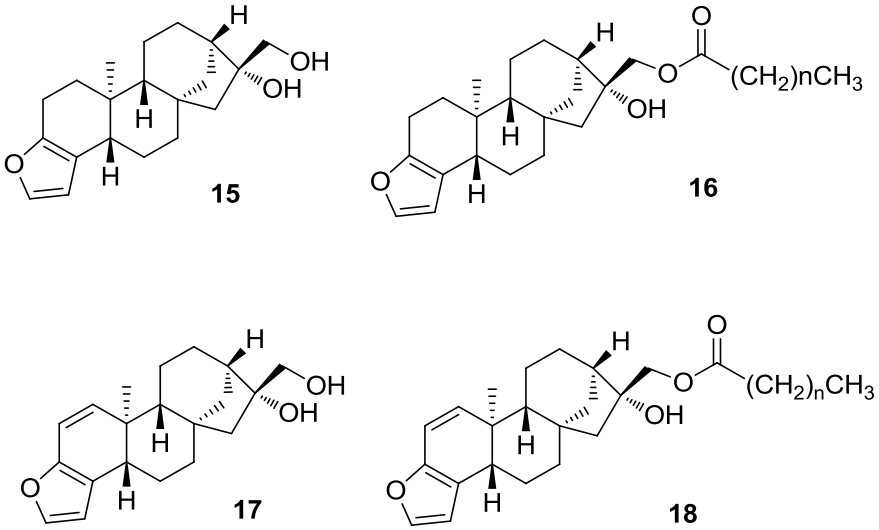
13 **14**

Figura 7. Estrutura química do ácido caféico (**5**), ácido quínico (**6**), ácido ferúlico (**7**), *p*-cumárico (**8**), ácido 4-cafeoilquínico (**9**), 3-FQA (**10**), 4-FQA (**11**), 5-FQA (**12**), ácido 5-cafeoilquínico (**13**) e ácido 3-cafeoilquínico (**14**)

Os ácidos voláteis (ácido acético, propanoico, isovalérico, hexanóico, decanóico) e os ácidos alifáticos não voláteis (ácidos cítrico, málico e quínico) apresentam teores de 0,1 % e 1,3 – 2,9 %, respectivamente.[18]

Em relação à composição mineral do grão de café, são encontrados principalmente potássio (1,1 %), cálcio (0,2%) e magnésio (0,2 %), com a presença de outros minerais em traços.[18,28]

A fração lipídica (óleos e ceras) representa entre 7,7 - 16,0 % da composição química do grão de café cru, composta principalmente por triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis. Adicionalmente, o óleo de café presenta uma fração insaponificável que contém cafestol e caveol, dois furanoditerpenos da família dos cauranos, de interesse devido aos seus diferentes efeitos fisiológicos. Cafestol e caveol estão presentes na forma livre (baixo teor) e esterificada com diferentes ácidos graxos (Figura 8). Os teores de cafestol e caveol, determinados após extração por Soxhlet e metanólise, estão entre 6,95 – 9,77 g/kg do grão.[29,30]



onde n=14, 16, 17, 18, 18:1, 18:2, 18:3, 20, 21, 22, 23 ou 24.

Figura 8. Estrutura química do cafestol livre **15** e esterificado **16**, caveol livre **17** e esterificado **18**

O processamento pós-colheita do café gera diferentes resíduos segundo a via de processamento (Figura 9). No processamento via seca, só são gerados resíduos sólidos (casca, polpa e pergaminho). Nas vias úmida e semiúmida, além dos resíduos sólidos

(neste caso casca e polpa), tem-se um resíduo líquido proveniente da lavagem e fermentação (esta última só para a via úmida). Cada um desses resíduos apresenta uma composição química diferente, que será decisiva no caso do aproveitamento. Na Tabela 3 é mostrada a composição química de alguns destes resíduos.

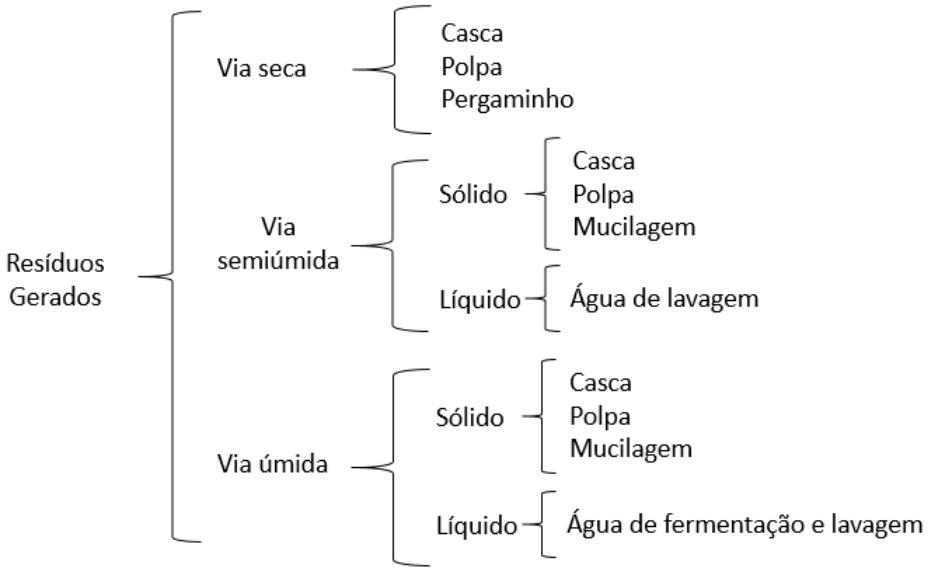


Figura 9. Esquema geral dos resíduos gerados durante o processamento pós-colheita

A polpa do café representa entre 39 – 49 % da massa do fruto fresco e contém de 6 – 8 % de mucilagem. É um resíduo gerado pela via úmida, rico em carboidratos, proteínas e lignina. Também apresenta na sua composição química cafeína (1,5 %), ácidos clorogênicos (2,4 %) e taninos (3 %).[12,16]

As cascas do café cereja são um resíduo gerado quando o processamento do café é feito pela via seca e representam 12 % do fruto. Estão constituídas quimicamente por celulose (43 %), hemicelulose (7 %), taninos (5 %), ácidos clorogênicos (2,5 %), cafeína (1 %), proteína (7- 9,2 %) e minerais (5,4 %), entre outros.[16,31]

A mucilagem representa entre22 – 31 % do fruto seco, compondo-se principalmente por água (84,2 %), seguida de proteína (8,9 %), açúcar (4,2 %), peptídeos (0,9 %) e cinzas (0,7 %).[31] O pergaminho constitui aproximadamente 3,8 % do peso do fruto fresco, e 16 – 32 % do grão seco,[12] sendo composto por celulose (40-49 %), hemicelulose (25-32 %), lignina (33-35 %) e minerais (0,5-1 %), entre outros.[14]

A película prateada é um resíduo da indústria do café torrado, liberada durante a torra do grão. É constituída principalmente por celulose (24%) e hemicelulose (17%). Apresenta alta porcentagem de fibra dietética (60%), 5% de cinzas (que contem minerais como potássio, cálcio, magnésio e ferro, entre outros) e polifenóis totais em aproximadamente 5%.[32-34]

Tabela 3. Composição química dos resíduos do fruto do café[14,16,31,35,36]

Compostos (%)	Polpa (via úmida)	Casca (via seca)
Umidade	82,4	13,0-15,0
Cinzas	7,3	5,4-6,2
Carboidratos	21-32	57,8-72,3
Celulose	63,0	24,5-43,0
Hemicelulose	2,3-3,6	7,0-11,0
Proteína	7,5-15,0	7,0-9,2
Lipídeos	2,0-7,0	0,3-2,0
Fibra total	60,5	24-30,8
Polifenóis totais	1,5-2,6	0,8-1,2
Açúcar total	9,7-14,4	22,8-26,5
Substância péctica	6,5	1,6
Lignina	14,3-17,5	23,7-28,3
Taninos	1,8 – 8,56	4,5-9,3
Ácido clorogênico	2,4-2,6	2,5
Cafeína	1,3-1,5	1,0-1,3

4.2. Café torrado

A torra do café, que pode ser dividida em quatro etapas (secagem, desenvolvimento, decomposição e finalização da torra - *full roasting,* acontece geralmente entre 100-200 °C, modificando física e quimicamente o grão, alterando suas propriedades organolépticas. As modificações físicas incluem o aumento do volume do grão (50-80 %), acompanhado por uma mudança da cor (o grão se torna marrom),[18,38]e que podem ser classificadas como torra clara, média e escura por meio do sistema Agtron/SCAA *Roast Classification Color Disk.*[39]

As condições de torrefação provocam diferentes reações químicas no grão, que incluem a decomposição de polissacarídeos e proteínas, perda de água, formação de melanoidinas e compostos voláteis. Os compostos voláteis, que caracterizam o aroma do café e constituem uma pequena porcentagem do grão torrado (0,1 %), representam um universo de mais de 1000 substâncias provenientes de reações químicas complexas como as de Maillard e a degradação de Strecker. Aminoácidos sulfurados, hidroxi-aminoácidos e os aminoácidos em geral reagem com compostos carbonilados como os carboidratos e com outros produtos intermediários de reação de Maillard para formar estes voláteis, que também podem ser produto da degradação da trigonelina, do ácido quínico, de pigmentos e lipídeos em menor escala, gerando finalmente uma complexa rede de compostos voláteis. Entretanto, alguns autores afirmam que somente 40 destes constituintes contribuem para o aroma característico do café.[18,40-42]

No caso dos ácidos clorogênicos (Figura 7), acontecem reações de degradação, hidrólise, isomerização e lactonização. Em particular o ácido quínico livre, que permanece inalterado em sua maior parte,

pode sofre reações de isomerização e degradação que geram lactonas (γ-lactonas e δ-lactonas) e fenóis (hidroquinonas), respectivamente. Algumas das lactonas formadas a partir dos ácidos mono-hidroxicinamoil-quínicos contribuem para o amargor do café, bem como são incorporados às melanoidinas.[38,43]

As melanoidinas são geradas a partir de proteínas ou aminoácidos e açúcares redutores ou pela desidratação de carboidratos seguida por reação de polimerização. Em geral, melanoidinas são descritas como pigmentos macromoleculares e heterogêneos de cor marrom, produtos da reação de Maillard.[38,44,45]A maioria dos mono e dissacarídeos e uma parte dos polissacarídeos do grão de café verde são degradados pelo aquecimento na produção do café torrado. A fração lipídica não volátil é menos alterada, sendo que a quantidade de ácido linoleico aumenta e o teor dos diterpenos cafestol e caveol diminui. As proteínas são desnaturadas e os aminoácidos livres são reduzidos, em especial os mais reativos, como cisteína, histidina, serina, etc., encontrados traços no grão torrado. Pequena quantidade de cafeína é perdida na torra.[18,38]

Assim, após o processo de torrefação, o grão de café passa a ser constituído por carboidratos (38-41,5%), melanoidinas (23 %), proteína (10 %), lipídeos (11-17 %), minerais (4,5-4,7%), ácidos clorogênicos (2,7-3,1 %), ácidos alifáticos (2,4-2,5 %), cafeína (1,3-2,4 %), trigonelina e niacina (0,7-1 %) e compostos voláteis (0,1 %).[18]

4.2.1. Borra do Café

A borra é o resíduo sólido gerado após a extração dos compostos solúveis do café torrado, como a que ocorre durante a preparação da bebida, e é utilizada na fabricação do café solúvel.[46,47] Na produção de café solúvel, o grão de café torrado e moído passa por uma etapa de extração, na qual alguns sólidos solúveis e compostos voláteis são extraídos com água quente pressurizada (*c.a.* 175 °C), e posteriormente é realizada uma etapa de concentração e secagem até se obter o produto desejado.[37] Uma tonelada de café cru libera, em média, 480 kg de borra, assumindo-se as perdas na torrefação e eficiência na extração de 20 % e 40 %, respectivamente.[48]Assim, a borra torna-se um resíduo equivalente a aproximadamente 50 % do café torrado na indústria do café solúvel.[49]

A demanda por café solúvel tem crescido nos últimos anos, estimando-se que cerca de 52% do consumo mundial de café em 2015 tenha sido na forma de solúvel.[50] Acompanhando o aumento na produção de café solúvel, está o crescente interesse no aproveitamento de seus resíduos industriais que, se descarregados diretamente no meio ambiente, constituem um problema ambiental.[33] O primeiro passo para avaliar a viabilidade da borra de café como matéria-prima para diferentes processos industriais é o estabelecimento de sua composição química.

Devido ao alto teor de compostos químicos insolúveis no café torrado, a borra do café apresenta em sua composição polissacarídeos (8,6-9 % de celulose e 37-38 % de hemicelulose), fibra dietética (30-47 %) e lipídeos (24-30 %), o que a torna fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel/etanol, pastilhas de combustíveis e glicerina, para produtos fermentados e ingredientes na formulação de biscoitos, pão de padaria, entre outros.[16,51,52]

Aspectos gerais sobre a composição química da borra do café torrado, proveniente da indústria de café instantâneo, podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química dos resíduos da produção industrial de café instantâneo.[16,37,51,52]

Análises	Teor
Cinzas (%)	1,6
Carboidratos (%)	45- 47
Celulose	8,6-9,0
Hemicelulose	36,7-38,0
Manose	46,8
Galactose	15-30,4
Arabinose	1,4-3,8
Polissacarídeos (%)	13,6
Ligninas	19-26
Açúcares totais	8,5
Substância Pécticas	0,01
Fibra dietética Total (%)	47,30
Fibra dietética insolúvel(%)	41,63
Fibra dietética solúvel (%)	5,67
Proteína total (%)	11,2-13,6
Lipídeos (%)	9-24
Polifenóis totais (%)	1,5-3,5
Ácidos clorogênicos (%)	0,1-2,3
Taninos	0,02
Cafeína (%)	0,01-1,2
Calorias (kcal/100g)	~411

Na Figura 10, é apresentado um esquema ilustrativo com os resíduos gerados durante o processamento do café, desde o tratamento pós-colheita até a indústria do café solúvel.

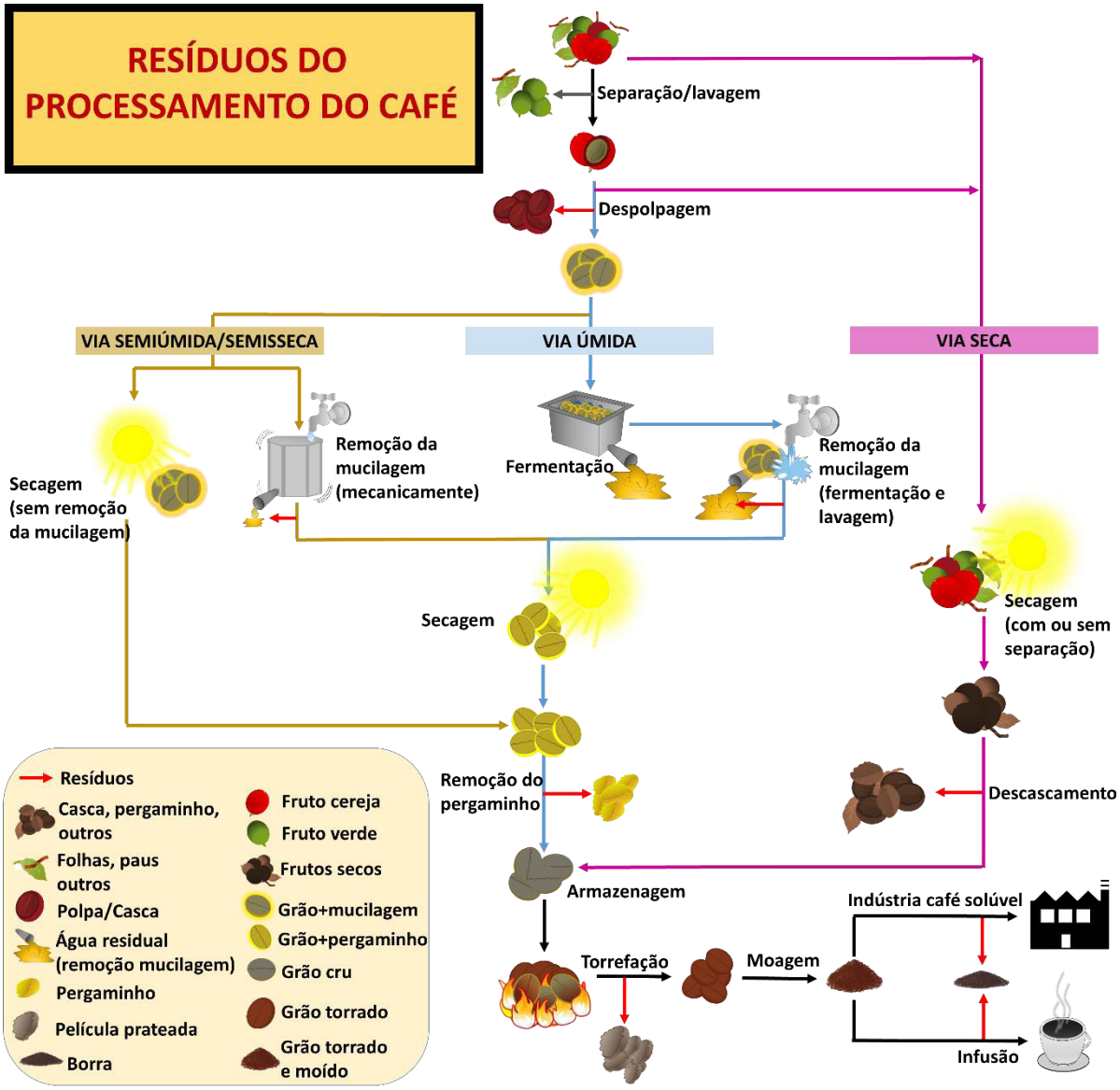


Figura 10. Esquema ilustrativo com os resíduos gerados durante o processamento do café

5. Aproveitamento dos grãos do café e de seus resíduos

O processamento pós-colheita dos frutos do café gera uma grande quantidade de resíduos. Mais de 50 % do fruto do café não é aproveitado e pode constituir uma fonte de contaminação ambiental quando não tratado de forma adequada.[14] Ao mesmo tempo, cria uma oportunidade para melhorar a razão custo/benefício do processamento do café, resultado das diferentes aplicações dos resíduos.

Como mostrado nas Figuras 9 e 10, os resíduos gerados do processamento do café dependem de sua pós-colheita. Em geral, os resíduos da via úmida representam um risco maior para o meio ambiente, já que a polpa resultante deste processo contém taninos, cafeína e polifenóis, e a água de lavagem (para a remoção da mucilagem) está carregada de matéria orgânica, representando uma alta demanda de

oxigênio, que pode ameaçar a vida aquática no caso de ser despejada diretamente nos rios. Além disso, o alto teor de açucares, proteínas e minerais criam um meio propicio para o crescimento de micro-organismos, que contribuem para o problema ambiental.[31,50,53]

Estudos com diversas abordagens no tratamento dos resíduos do processamento pós-colheita do café têm sido realizados. Alguns estão direcionados à degradação das substancias tóxicas presentes na polpa e casca, a fim de torná-las apropriadas para o uso como ração animal. Assim, a detoxificação dos resíduos através de diferentes métodos (físicos, químicos ou microbiológicos) procura a diminuição de substancias tais como cafeína, taninos e polifenóis, considerados fatores antinutricionais. Alguns trabalhos usaram diferentes microorganismos na degradação (>90%) de cafeína presente na polpa e na casca do café, por meio de fermentação em estado sólido, mostrando boas perspectivas para as espécies *Aspergillus* sp e *Penicillum*.[54,55]

Além do interesse nos resíduos do café, outros trabalhos buscam o aproveitamento dos grãos de cafés crus para além da produção de bebidas, como para aditivos em alimentos processados, adubos, combustíveis, adsorventes e fonte de enzimas, entre outras.[14] Na Figura 11 são apresentadas algumas destas aplicações.[12,14,15]

Figura 11. Aplicações de matérias-primas oriundas do grão de café e de seu processamento

No que diz respeito ao emprego do grão cru e torrado na obtenção de óleo como base de formulação de produtos cosméticos, farmacêuticos e alimentícios, existem diversos trabalhos na literatura.[56-59] O óleo proveniente dos grãos torrados pode ser aplicado como flavorizante para alimentos processados, especialmente pela composição rica em cetonas, pirazinas, furanos, fenóis, pirróis e diversos outros compostos presentes originalmente na bebida do café, típicos de seu aroma.[60] O emprego dos resíduos de café como biomassa para geração de energia, bem como na produção de bioetanol e biodiesel, vem sendo estudado como alternativa para o aproveitamento dos resíduos (borra) da bebida de café.[15]

5.1. Na química fina

Pode-se conceituar a química fina como o processo de fabricação de produtos, de diversas especialidades com alto grau de pureza e valor agregado, com o uso de tecnologias avançadas.[61]

A química fina no Brasil teve início a partir dos anos 60, com empresários da área de medicamentos, dando início aos primeiros laboratórios farmacêuticos. Em seguida, com a política pública de incentivos às pesquisas relacionadas ao setor petroquímico, foi criada a Petroquisa – subsidiária da Petrobrás no setor, promovendo parcerias de empresas nacionais e estrangeiras no desenvolvimento de novos parques industriais.[61]

Ao longo dos anos, diversos setores industriais que atuam na fabricação de fármacos, defensivos agrícolas, cosméticos e afins se utilizam da química fina na sua cadeia produtiva. Dados da Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e Suas Especialidades (ABIFINA), mostram que houve uma evolução no faturamento destes setores, totalizando 42 milhões de dólares em 2013 (Tabela 5).[62]

Tabela 5. Faturamento dos diferentes setores da química fina entre 2006 - 2013

Setor	Faturamento - Química Fina (US$ Mil)							
	2006	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**
Catalisadores	142.000	190.000	200.000	nd	nd	nd	nd	nd
Corantes e Pigmentos	257.500	155.200	186.400	165.800	224.800	287.900	110.500	nd
Defensivos Agrícolas	3.920.000	5.372.000	7.125.000	6.626.000	7.303.918	8.488.000	9.710.000	11.454.284
Vacinas Animais	1.038.964	1.236.906	1.460.551	1.431.720	1.985.000	3.506.000	3.660.000	3.956.000
Medicamentos	11.872.675	14.614.828	17.128.726	17.183.573	20.632.414	25.690.453	25.396.042	26.861.795
Total	**17.231.139**	**21.568.934**	**26.100.677**	**25.389.093**	**30.146.132**	**37.972.353**	**38.876.542**	**42.272.079**

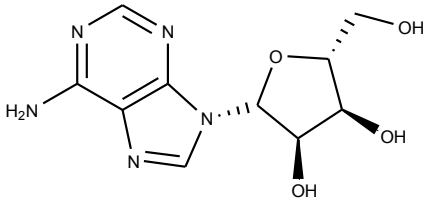
nd = não determinado.

(Reprodução da ref. 62 com autorização. Copyright© 2016 Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e Suas Especialidades, BR)

Na Tabela 5, é possível observar o crescimento do setor de defensivos agrícolas, impulsionado pela evolução da produtividade agrícola ao longo dos anos.[63] O setor de medicamentos cresceu devido ao desenvolvimento tecnológico local associado ao setor farmoquímico.

Na indústria do café, a participação na área da química fina está voltada principalmente ao isolamento da cafeína, um pseudo-alcaloide (Figura 6). Seu efeito estimulante do sistema nervoso central é bastante estudado devido à atuação como inibidor do efeito neuromodulador da adenina, substância responsável pela diminuição das taxas de descargas nervosas espontâneas, o que torna mais lenta a liberação de diversos outros neurotransmissores como o glutamato, ácido ?-aminobutírico, a acetilcolina e as monoaminas do cérebro. O principal mecanismo de ação da cafeína se deve a sua similaridade estrutural com a molécula de adenosina (Figura 12), podendo se ligar aos receptores da adenosina, bloqueando sua ação normal no cérebro e em outras partes

do corpo, de forma a aumentar a atividade neural. Os efeitos dessa alteração podem ser identificados por meio da agitação típica como o aumento do ritmo cardíaco, alguns vasos sanguíneos se estreitam enquanto outros se dilatam, e certos músculos se contraem mais facilmente. Devido a isso, muitos medicamentos apresentam na sua composição a cafeína, entre aqueles usados para aliviar e prevenir a asma, tratar enxaquecas, aumentar a pressão sanguínea e atuar como diurético, entre outras aplicações.[2,64]



19

Figura 12. Estrutura química da adenosina **19**

A cafeína pode ser obtida através dos resíduos provenientes das indústrias de café descafeinado, como alternativa para a indústria farmacêutica, e para a indústria de bebidas e refrigerantes, que tem na sua composição a cafeína. Da mesma forma, os resíduos da pós-colheita podem ser considerados uma boa alternativa de obtenção desta substância. Conforme apresentado na Tabela 3, a polpa do café apresenta teor de cafeína aproximado ao encontrado no grão cru.

A indústria de produção de cafés descafeinado deve garantir aos grãos crus o teor máximo de 0,1% de cafeína, estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária-Anvisa (Resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005) e caso seja um descafeinado solúvel, o valor máximo poderá chegar até 0,3 g/100g. A resolução faz menção não só para café, mas também para chás.[65]

A descafeinização dos grãos de café é realizada no grão cru inteiro, ou seja, antes do processo de torra, e envolve a aplicação de solventes ao grão a partir de dois principais métodos de extração, os quais usam solventes como água, acetato de etila, cloreto de metileno ou pela técnica de CO_2 supercrítico ou líquido.[66]

Toci e colaboradoes avaliaram o teor de cafeína em cafés crus descafeinados industriais com diclorometano, por extração direta, e observaram uma redução do teor de cafeína de 96% e 97% para *C. canephora* e *C. arabica*, respectivamente.[67]

A literatura traz poucos trabalhos voltados ao aproveitamento da cafeína a partir da produção de cafés descafeinados. No entanto, estes trabalhos fazem menção às melhores condições de extração da cafeína de forma que a mesma possa ser aplicada nos produtos alimentícios e fármacos.[67,68] Entretanto, o volume de publicações voltado ao aproveitamento de resíduos provenientes de processamento pós-colheita e industrial de café solúvel são mais acentuados, conforme observado ao longo deste documento.

5.2. Na produção de biomassa para a geração de energia e biogás

Biomassa é todo material orgânico que está disponível em uma base renovável ou recorrente que pode ser reaproveitada para geração de outros produtos, tendo como principal exemplo a energia.[69]

A crescente demanda por produtos

renováveis, aliada à preservação do meio ambiente, faz da utilização da biomassa uma alternativa as matérias primas usadas tradicionalmente nos processos químicos industriais, com a perspectiva de serem economicamente viáveis, em substituição àqueles derivados das fontes sintéticas.[70]

Após passar por diversos tipos de pré-tratamentos físicos e químicos (Figura 13), a biomassa é aproveitada em diferentes cadeias produtivas, como por exemplo, na produção de ração animal a partir de bagaço de cana ou de algas marinhas.[71]

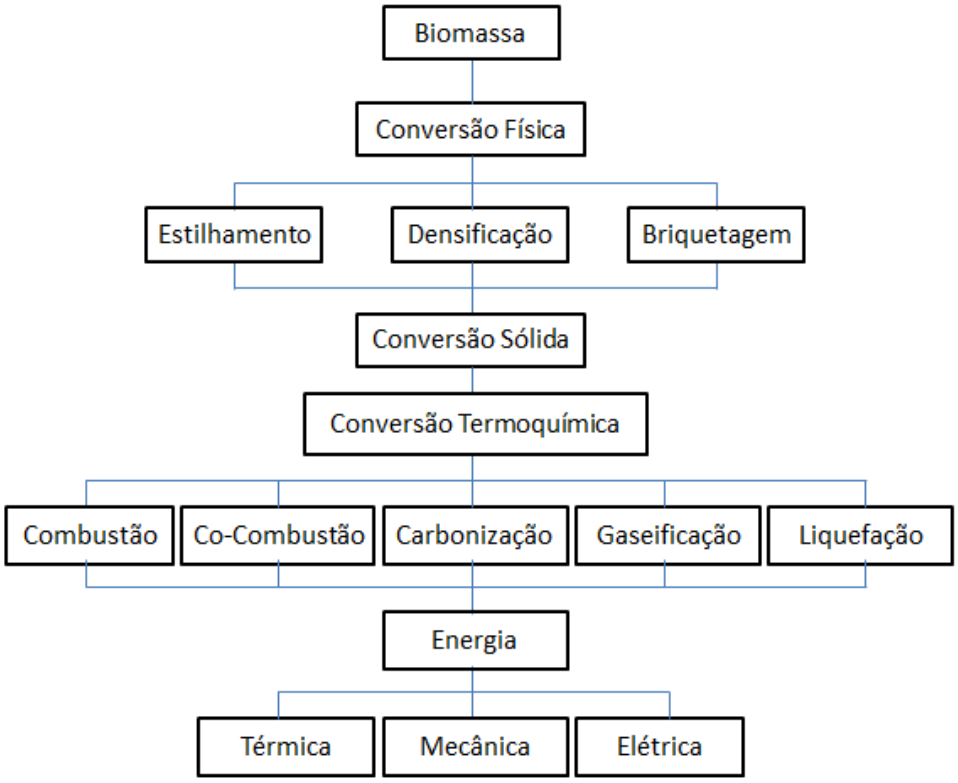


Figura 13. Processo de conversão de biomassa em energia. Adaptado de Enersilva[72]

Estima-se que exista cerca de 1,8 trilhões de toneladas de biomassa no planeta. No Brasil, a biomassa é majoritariamente oriunda da atividade agrícola (principalmente de cereais, leguminosas e oleaginosas) e florestal. Dentre os resíduos agrícolas, destacam-se as palhas de soja (185 t/ano), milho (175 t/ano), arroz (56 t/ano) e folhas de cana de açúcar (60 t/ano). Os resíduos agroindustriais de maior volume são o bagaço de cana de açúcar (58 t/ano) e a casca de arroz (2 t/ano). Na atividade florestal, resíduos de madeira (pinus e eucalipto) geram em torno de 10 t/ano.[73]

A produção de café gera 2 t/ano de resíduos (palha de café),em sua grande maioria desperdiçados, sendo inclusive queimados de forma inapropriada, gerando gases que contribuem para o efeito estufa, como o CO_2, CH_4, N_2O e perfluorcarbonetos (PFC's). Diversas ações vêm sendo estudadas a fim de buscar alternativas sustentáveis na utilização da biomassa do café, principalmente na geração de energia.[74]

Os subprodutos do café desempenham um papel importante no desenvolvimento de fontes renováveis de energia. Uma alternativa que já vem sendo aplicada é a utilização da biomassa de café para produção de energia limpa. A palha do café (casca não

aproveitada dos grãos de café) apresenta um grande potencial energético, comum alto poder calorífico (3.800 kcal/kg), maior que outras fontes de biomassa tais como a casca de soja (3.300 kcal/kg), casca de árvores (3.300 kcal/kg) e palha de trigo (3.200 kcal/kg). Através da combustão, é gerada energia na forma de calor utilizado para a produção de vapor, que por sua vez é utilizado para a produção de energia elétrica, se tornando uma ótima alternativa de combustível renovável.[75]

Além da palha, outros resíduos do café têm despertado interesse dos pesquisadores no aproveitamento de biomassas, como exemplo a borra de café na produção de biodiesel. Cerca de 20% da borra contém óleo bruto que, após processo de transesterificação em um solvente orgânico (etanol ou metanol), possibilita a produção de biocombustível de segunda geração – oriundo de biomassa.[76,77]

Em uma análise comparativa de borra de café de diferentes regiões do mundo (Vietnã e Colômbia), Jenkins e colaboradores mostraram que a fração lipídica do café vietnamita possui baixo teor de fração insaponificável e fornece um óleo mais viscoso – devido ao maior teor de ácidos graxos saturados. Essas características permitem sua utilização como biodiesel, tendo em vista que, quando comparado frente a outras fontes naturais para produção de biodiesel, como óleo de palma, os resultados mostraram-se semelhantes.[77]

Existem dados na literatura que mostram o uso de diferentes resíduos de café para a produção de biogás (o gás obtido durante o processo de fermentação de matéria orgânica). A polpa e a casca do café têm sido estudadas como fonte de biomassa para a produção de biogás em sistemas de digestão anaeróbia.[31,78-80] Quando a polpa do café é misturada com esterco de vaca em proporções adequadas pode gerar biogás com alto teor de metano (52%) e propano (19%).[79] Jayachandra e colaboradoes mostraram a viabilidade da casca do café tratada com o fungo *Mycotypha* sp. na produção de metano (25,62 ml/kg/dia), sendo maior que a produção de biogás a partir de esterco de vaca (23,26 ml/kg/dia) usado como controle.[80] Em um estudo desenvolvido em Tanzânia, foi comparada a produção de biogás de diferentes resíduos agroindustriais, mostrando que os resíduos do café geram a maior quantidade de biogás (730 m^3CH_4 ton^{-1} de resíduos voláteis) quando comparado com resíduos da indústria açucareira, de sisal e milho (230, 400 e 450 $m^3CH_4ton^{-1}$ de resíduos voláteis, respectivamente).[81]

5.3. Na cosmética

O setor de cosméticos vem diversificando suas fontes de matéria-prima para a fabricação de novos produtos, especialmente através de fontes naturais que caracterizem floras regionais típicas e desvinculadas da exploração indevida do trabalho humano. Nestes aspectos, o uso do café torna-se importante por ser uma marca histórica brasileira, atrelada a um agronegócio bem estabelecido. Dentre as inovações na cosmética está o uso do óleo de café cru, que surge como potencial substituinte de produtos sintéticos utilizados na fabricação de cremes faciais e corporais, com efeito hidratante e protetor contra raios ultravioleta (UV).[82]

O óleo do grão cru é empregado na cosmética como emulsificante, modificador de viscosidade, dispersante, entre outras funções. O produto cosmético gerado do óleo de café cru já vem sendo comercializado em algumas regiões do Brasil.[83]

Tais propriedades estão associadas à presença de substancias como os polifenóis (Figura 7), que promovem ação antioxidante, triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis, bem como dos diterpenos cauranos (Figura 8), com atividade anti-inflamatória e lipolítica.[84,85]

O conjunto de ácidos graxos presentes, a exemplo ácido linoleico, apresenta função emoliente (para creme hidratante) e o ácido palmítico promove um bom efeito protetor

da pele. Esses ácidos graxos representam cerca de 40% dos triglicerídeos presentes no grão de café.[86]

Quando comparado com outras matérias primas naturais, o óleo de café também se destaca pelo volume de matéria insaponificável (que confere qualidade aos óleos para cosméticos), que na amêndoa (*Prunus dulcis*) é de 1,5 %, enquanto que no óleo de café verde é de 11,4 %.[87]

Estudos *in vitro* com óleo de café cru mostraram um estímulo dependente da fração lipídica na síntese de colágeno e da elastina, promovendo efeito protetor contra os raios solares e gerando uma maior elasticidade da pele.[88]

Além dos ácidos graxos, a cafeína também vem sendo empregada no uso de produtos cosméticos. Testes realizados por Shakeel e Ramadan mostraram que o principal estimulante do café possui capacidade de permear a barreira dérmica e evitar danos gerados pela exposição ao sol, além do uso no combate a celulite.[89]

Rodrigues e colaboradores estudaram a atividade antioxidante assim como a estabilidade física e microbiológica de uma formulação para um creme de mãos contendo 2,5% de um extrato da película prateada do café. Avaliando as diferentes propriedades com testes *in vitro,* encontraram que a formulação retém a sua estabilidade física e a atividade antioxidante durante o período analisado (180 dias).[90]

Apesar de existir um interesse histórico pelo café associado à cafeína, o que limita seu uso como ingrediente alimentício funcional,[91] existem no mercado alguns produtos cosméticos que usam em sua formulação extratos de café[92], a fim de suprir a demanda de formulações à base de extratos naturais.[93]

5.4. Outras aplicações

Demais aplicações dos resíduos de café provenientes da indústria de café instantâneo vem sendo estudadas para aproveitamento como ingrediente alimentício em produtos com valor agregado. Martinez-Saez e colaboradores[51] avaliaram as características físico-químicas, estabilidade térmica e microbiológica dos resíduos provenientes da indústria do café. Incorporaram a borra do café (4,2%) na formulação de um biscoito de padaria, que foi avaliado com boa aceitação pelos consumidores mediante análise sensorial.

A produção de biocombustíveis, também surge uma das aplicações dos resíduos do café. Em um estudo recente, estudaram a capacidade de produção de bioetanol com rendimento, produtividade e eficiência frente a oito leveduras, com teores que variaram de 0,31-0,40 g/g, 0,28-0,57 % e 60,5-82,5 %, respectivamente. Também foi avaliada a produção de compostos de aroma como álcoois, acetatos, aldeídos, terpenos e ácidos voláteis, sendo que entre os micro-organismos estudados, *Hanseniaspora uvarum* UFLA CAF apresentou o melhor desempenho nas condições de 1g/L de levedura e 0,3 g/L de inóculo, utilizando resíduos de polpa de café (12 % p/v) e água proveniente do processamento pós-colheita via semiúmida, como substratos para o crescimento da levedura.[94]

Resíduos do café têm sido usados como matéria-prima para a produção de carvão ativado para atuar como adsorvente para diferentes compostos químicos. Jung e colaboradores produziram carvão ativado granulado a partir da borra do café encapsulada em camadas de alginato de cálcio, e avaliaram sua capacidade para a absorção dos corantes laranja ácido 7 e azul de metileno, para os quais apresentou uma capacidade máxima de absorção de 665,9 e 986,8 mg/g, respectivamente, sendo superior quando comparado com outros bioadsorventes descritos na literatura, tais como resíduos de chá, com uma capacidade de absorção de laranja ácido 7 de 85,16 mg/g, e carvão ativado feito a partir de casca de banana com uma capacidade de absorção

de azul de metileno de 333 mg/g.[95] Alguns pesquisadores trataram a borra de café com ácido cítrico e estudaram a capacidade de absorção dos cátions metálicos Pb (II) e Cu(II) em meio aquoso, e encontraram que a capacidade máxima de absorção nas condições testadas foi de 0,77 e 1,53 mmol/g, respectivamente, indicando que o absorvente é promissor na remoção de cátions metálicos comparado a outras fontes.[96,97]

Pesquisadores da Universidade de Hong Kong desenvolveram biorrefinarias com o objetivo de reaproveitar os resíduos de café. A ação de bactérias e fungos que degradam os carboidratos da biomassa do café em açúcares simples foi avaliada, como foco na produção do ácido succínico utilizado na fabricação de sabão em pó e bioplásticos.[98]

Outra aplicação dos subprodutos do café é a produção de enzimas. Amilases, proteases, pectinases, xilanases e tanases são algumas das enzimas produzidas a partir de resíduos de café, principalmente polpa, casca e mucilagem.[16,31]Assim, a polpa de café pode ser um material de partida eficiente para a produção de enzimas ligninolíticas. A mucilagem também é atraente para a produção de pectinas pois apresenta um teor de 33% (base seca), maior que das frutas cítricas (1,5-3,5 %), tradicionalmente usadas na produção das mesmas.[99]

6. Considerações Finais

Os frutos do café possuem uma matriz química complexa, cuja importância econômica deriva de seu uso na forma de infusão feita com o grão torrado e moído. Até hoje, são praticamente negligenciados os outros compostos químicos exceto a cafeína, os quais possuem atributos benéficos à saúde e são passíveis de serem incorporados em diversas especialidades industriais, especialmente por estarem presentes em quantidade significativa nos resíduos e subprodutos da indústria cafeeira.

Referências Bibliográficas

[1] Martins, A. L. História do café, 2ª. ed. Contexto: São Paulo, 2012.

[2] Alves, R. C.; Casal, S.; Oliveira, B. Benefícios do café na saúde: Mito ou realidade? *Química Nova* **2009**, *32*, 2169. [CrossRef]

[3] Sítio do Mapa, Ministério de agricultura, pecuária e abastecimento, 2016. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>. Acesso em: 15 setembro 2016.

[4] Sítio da Federação das indústrias do Estado do Paraná (Fiep), 2016. Disponível em <http://www.fiepr.org.br/> Acesso em: 15 setembro 2016.

[5] Sítio da Abic, Associação brasileira da indústria de café, 2016. Disponível em<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#1910>. Acesso em: 15 setembro 2016.

[6] Sítio da Conab, Companhia nacional de abastecimento, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&ordem=produto&Pagina_objcmsconteudos=5#A_objcmsconteudos>. Acesso em: 16 setembro 2016.

[7] Sítio da Embrapa Café, 2016. Disponível em: <https://www.embrapa.br/cafe/>. Acesso em: 17 setembro 2016.

[8] Sítio do Consórcio Pesquisa Café, 2016. Disponível em: <http://www.consorciopesquisacafe.com.br>. Acesso em: 17 setembro 2016.

[9] Sunarharum, W.; Williams, D.; Smyth, E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. *Food Research International* **2014**, *62*, 315. [CrossRef]

[10] Dias, E. C.; Pereira, R. G. F. A.; Borém, F. M.; Mendes, E.; Lima, R. R.; Fernandes, J. O.; Casal, S. Biogenic amine profile in unripe arábica coffee beans processed according to dry and wet methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, *60*, 4120. [CrossRef] [PubMed]

[11] [11]Kleinwachter, M.; Selmar, D. Influence of drying on the content of sugars in wet processed green Arabica coffees. *Food Chemistry* **2010**, *119*, 500. [CrossRef]

[12] Borém, F. M. *Handbook of Coffee Post-Harvest Technology,* 1a. ed., Ufla: Lavras, 2014.

[13] Bytof, G.; Knopp, S.-E.; Schieberle, P.; Teutsch, I.; Selmar, D. Influence of processing on the genetration of gama-aminobutyric acid in green coffee beans. *European Food Research and Tecnology* **2005**, *220*, 245. [CrossRef]

[14] Esquivel, P.; Jiménez, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International* **2012**, *46*, 488. [CrossRef]

[15] Jenkins, R. W.; Ellis, E. H.; Lewis, E. J.; Paterson, M.; Le, C. D.; Ting, V. P.; Chuck, C. J. Production of Biodiesel from vietnamese waste coffee beans: biofuel yield, saturation and stability are all elevated compared with conventional coffee biodiesel. *Waste Biomass Valorization* **2016**, *7*, 1. [CrossRef]

[16] Murthy, P. S.; Naidu, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition-A review. *Resources, Conservation and Recycling* **2012**, *66*, 45. [CrossRef]

[17] Faria, W. S.; Protásio, T. P.; Trugilho, P. F.; Pereira, B. L. C.; Carneiro, A. C. O.; Andrade, C. R.; Guimarães Junior, J. B. Transformação dos resíduos lignocelulósicos da cafeicultura em pellets para geração de energia térmica. *Coffee Science* **2016**, *11*, 137. [Link]

[18] Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P.; *Food Chemistry,* 4a. ed., Springer: Berlin, 2009.

[19] Garrett, R.; Schmidt, E. M.; Pereira, L. F. P.; Kitzberger, C. S. G.; Scholz, M. B. S.; Erbelin, M. N.; Rezende, C. M. Discrimination of Arabica coffee cultivars by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and chemometrics. *LWT – Food Science and Technology* **2013**, *50*, 496. [CrossRef]

[20] Bertrand, B.; Boulanger, R.; Dussert, S.; Ribeyre, F.; Berthiot, L.; Descroix, F.; Joet, T. Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality. *Food Chemistry* **2012**, *135*, 2575. [CrossRef] [PubMed]

[21] Joet, T.; Laffargue, A.; Descroix, F.; Doulbeau, S.; Bertrand, B.; Kochko, A.; Dussert, S. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green Arabica coffee beans. *Food Chemistry* **2010**, *118*, 693. [CrossRef]

[22] Rendón, M. Y.; Salva, T. J. G.; Bragagnolo, N. Impacto f chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage. *Food Chemistry* **2014**, *147*, 279. [CrossRef]

[23] Taveira, J. H. S.; Borém, F. M.; Rosa, S. D. V. F.; Oliveira, P. D.; Giomo, G. S.; Isquierdo, E. P.; Fortunato, V. A. Post-harvest effects on beverage quality and physiological performance of coffee beans. *African Journal of Agricultural Research* **2015**, *10*, 1457. [CrossRef]

[24] Arya, M.; Rao, J.M. An impression of coffe carbohydrates. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2007**, *47*, 51. [CrossRef] [PubMed]

[25] Smith, A. W. Introduction. Em *Coffee: chemistry*; Clarke, R. J.; Macrae, R., eds.; New York: Elsevier Applied Science, 1985, cap. 1.

[26] Mullen, W.; Nemzer, B.; Stalmach, A.; Ali, S.; Combet, E. Polyphenolic and Hydroxycinnamate Contents of Whole Coffee Fruits from China, India, and Mexico Phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61*, 5298. [CrossRef] [PubMed]

[27] Farah, A.; Donangelo, M. Phenolic compounds in coffe. *Brazilian Journal of Plant Physiology* **2006**, *18*, 23. [CrossRef]

[28] Rios, O. G.; Quiroz, M. L. S.; Boulanger, R.; Barel, M.; Guyot, B.; Guiraud, J. P.; Galindo, S. S.; Impact of "ecological" post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I. Green coffee. *Journal of Food Composition and Analysis* **2007**, *20*, 289. [CrossRef]

[29] Speer, K.; Speer, I. K. The lipid fraction of coffee bean. *Brazilian Journal of Plant Physiology* **2006**, *18*, 201. [CrossRef]

[30] Tsukui, A.; Júnior, H. M. S.; Oigman, S. S.; Souza, R. O. M. A.; Bizzo, H. R.; Rezende, C. M. Microwave-assisted extraction of green coffee oil and quantification of diterpenes by HPLC. *Food Chemistry* **2014**, *164*, 266. [CrossRef] [PubMed]

[31] Pandey, A.; Soccol, C. R.; Nigam, P.; Brand, D.; Mohan, R.; Roussos, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochemical Enginnering Journal* **2000**, *6*, 153.[CrossRef] [PubMed]

[32] Regazzoni, L.; Saligari, F.; Marinello, C.; Rossoni, G.; Aldini, G.; Carini, M.; Orioli, M. Coffee silver skin as a source of polyphenols: High resolution mass spectrometric profiling of components and antioxidant activity. *Journal of Functional Food* **2016**, *20*, 472. [CrossRef]

[33] Ballesteros, L. F.; Teixeira, J. A.; Mussatto, S. I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology* **2014**, *7*, 3493. [CrossRef]

[34] Borrelli, R. C.; Esposito, F.; Napolitano, A.; Ritieni, A.; Fogliano, V. Characterization of a new potential functional ingredient: coffee silverskin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, *52*, 1338. [CrossRef] [PubMed]

[35] Navya, P. N.; Pushpa, S.M. Production, statistical optimization and application of endoglucanase from Rhizopus stolonifer utilizing coffee husk. *Bioprocess Biosystems Engineering* **2013**, *36*, 1115. [CrossRef] [PubMed]

[36] Gouvea, B. M.; Torres, C.; Franca, A. S.; Oliveira, L. S.; Oliveira, E. S. Feasibility of ethanol production from coffee husks. *Biotechnology Letters* **2009**, *31*, 1315. [CrossRef] [PubMed]

[37] Mussatto, S. I.; Machado, E. M. S.; Martins, S. M.; Teixeira, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology* **2011**, *4*, 661. [CrossRef]

[38] Illy, A.; Viani, R.; *Espresso coffee The Science of Quality,* 2a. ed., Academic Press, 2005.

[39] Sítio da Abic, Associação brasileira da indústria de café, 2016. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/media/Norma%20de%20qualidade.pdf>. Acesso em: 15 setembro 2016.

[40] Buffo R. A.; Cardelli-Freire, C. Coffee flavour: an overview. *Flavour and Fragrance Journal* **2004**, *19*, 99. [CrossRef]

[41] Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; DE Maria, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Química Nova* **2000**, *23*, 195. [CrossRef]

[42] De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. *Química Nova* **1999**, *22*, 209. [CrossRef]

[43] Andrade, C. D.; Morales, F. J. Unraveling the Contribution of Melanoidins to the AntioxidantActivity of Coffee Brews. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, *53*, 1403. [CrossRef] [PubMed]

[44] Wang, H. Y.; Qian, H.; Yao, W. R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry* **2011**, *128*, 573. [CrossRef]

[45] Bekedam, E. K.; Loots, M. J.; Boekel, M. A. J. S. V.; Smit, G. Roasting Effects on Formation Mechanisms of Coffee Brew Melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, *56*, 7138. [CrossRef] [PubMed]

[46] Vega, R. C.; Piña, G. L.; Castañeda, H. A. V.; Oomah, B. D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology* **2015**, *45*, 24. [CrossRef]

[47] Ramalashmi, 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* **2009**, *115*, 79. [CrossRef]

[48] Clarke, R. J.; Macrae, R. *Coffee volume 2: Technology*, 1a. ed., Elsevier Science Publishers, New York, 1987.

[49] Pujol, D.; Liu, C.; Olivella, M. À.; Villaescusa, I.; Pereira, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products* **2013**, *50*, 423. [CrossRef]

[50] Sítio da Abics, Associação brasileira da indústria de café solúvel, 2016. Disponível em: <http://www.abics.com.br/historico.htm>. Acesso em: 29 outubro 2016.

[51] Martinez-Saez, N.; García, A. T.; Pérez, I. D.; Rebollo-Hernanz, M.; Mesías, M.; Morales, F. J.; Martín-Cabrejas, M. A.; Castillo, M. D. del. Use of spent coffee grounds as food ingrediente in bakery products. *Food Chemistry* **2017**, *216*, 114. [CrossRef]

[52] Burniol-Figols, A.; Cenian, K.; Skiadas, I. V.; Gavala, H. N. Integration of chlorogenic acid recovery and bioethanol production from spent coffee grounds. *Biochemical Engineering Journal* **2016**, *116*, 54. [CrossRef]

[53] Rattan, S.; Parande, A. K.; Nagaraju, V. D. A comprehensive review on utilization of waste water from coffee processing. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 6461. [CrossRef] [PubMed]

[54] Roussos, S.; Aquiáhuatl, M. A.; Trejo-Hernandez, M. R.; Perraud, I. M.; Favela, E.; Ramakrishna, M.; Raimbault, M.; Viniegra-González, G. Biotechnological management of coffee pulp- isolation, screening, characterization, selection of caffeine-degrading fungi and natural microflora present in coffee pulp and husk. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1995**, *24*, 756. [CrossRef]

[55] Brand, D.; Pandey, A.; Roussos, S.; Soccol, C. R. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. *Enzyme and Microbial Technology* **2000**, *27*, 127. [CrossRef] [PubMed]

[56] Marto, J.; Gouveia, L. F.; Chiari, B. G.; Paiva, A.; Issac, V.; Pinto, P.; Simões, P.; Almeida, A. J.; Ribeiro, H. M. The green generation of sunscreens: Using coffee industrial sub-products. *Industrial Crops and Products* **2016**, *80*, 93. [CrossRef]

[57] Nosari, A. B. F. L.; Lima, J. F.; Serra, O. A.; Freitas, L. A. P. Improved green coffee oil antioxidant activity for cosmetical purpose by spray drying microencapsulation. *Revista Brasileira de Farmacognosia* **2015**, *25*, 307. [CrossRef]

[58] Chiari, B. G.; Trovatti, E.; Pecoraro, E.; Corrêa, M. A.; Cicarelli, R. M. B.; Ribeiro, S. J. L.; Isaac, V. L. B. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. *Industrial Crops and Productions* **2014**, *52*, 389. [CrossRef]

[59] Wagemaker, T. A. L.; Carvalho, C. R. L.; Maia, N. B.; Baggio, S. R.; Guerreiro Filho, O. Sun protection fator, contente and composition of lipid fraction of green coffee beans. *Industrial Crops and Products* **2011**, *33*, 469. [CrossRef]

[60] Hurtado-Benavides, A.; Dorado A, D.; Sánchez-Camargo, A. P. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *113*, 44. [CrossRef]

[61] Oliveira, N. B. Fine chemistry innovation and production. *Química Nova* **2005**, *28*, S79. [CrossRef]

[62] Sítio da ABIFINA - Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e Suas Especialidades. Disponível em <http://www.abifina.org.br/estatisticas_faturamento.php> Acesso em: 16 setembro 2016.

[63] Silva, M. F.; Costa, L. M. A indústria de defensivos agrícolas. Química. BNDES Setorial 35, p. 233 2010. [Link]

[64] Couteur, P. L..; Burreson, J. *Os Botões de Napoleão. As 17 moléculas que mudaram a história*, xa. ed., Zahar: Rio de Janeiro, 2006.

[65] Brasil. Resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis". Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_277_2005.pdf/f619e5cc-a347-441c-9192-0ceade035625>. Acessado em: 8 outubro 2016.

[66] Ramalakshmi, K.; Raghavan, B. Caffeine in coffee: its removal. Why and how?. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **1999**, *39*, 441. [CrossRef] [PubMed]

[67] Toci, A.; Farah, A.; Trugo, L. C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e Robusta antes e após a torração. *Química Nova* **2006**, *29*, 965. [Link]

[68] Ramalakshmi, K.; Raghavan, B. Em *Handbook of Postharvest Technology-Cereals, Fruits, Vegetables, Tea, and Spices*; Chakraverty, A.; Mujumdar, A. S.; Raghvan, G.

S. V.; Ramaswamy, H. S., eds.; Marcel Dekker: New York, 2003, cap. 24.
[69] Sítio da Biomass Research and Development. Act 2000. Disponível em <http://biomassboard.gov/index.html> Acesso em: 17 setembro 2016.
[70] Júnior, S. V.; Soares, I. P. Análise Química de Biomassa. *Química Nova* **2015**, *37*, 709. [CrossRef]
[71] Pannirselvam, P. V.; Guilherme, L. C.; Pinto, j. G.; Brito, T.; Santos, J. M.; Lima, B.; Samuel, P. Produção de alimentos, ração animal e de energia a partir da biomassa produzida em sisteminha EMBRAPA: Experiências do Nordeste – Brasil. 10º Congresso Sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, **2015**. [Link]
[72] Enersilva. Promoção do uso da biomassa florestal para fins energéticos no sudoeste da Europa (2004-2007). [Link]
[73] Atlas de Energia Elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília : ANEELl, 2008. [Link]
[74] Venturim, J. B.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002**.** [Link]
[75] Limousy, L.; Jeguirim, M.; Dutournié, P.; Kraien, N.; Lajili, M.; Said, R. Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel* **2013**, *107*, 323. [CrossRef]
[76] Jang, H.; Ocon, J. D.; Lee, S.; Lee, J. K.; Lee, J. Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 433. [CrossRef]
[77] Jenkins, R. W.; Stageman, N. E.; Fortune, C. M.; Chuck, C. J. Effect of the Type of Bean, Processing, and Geographical Location on the Biodiesel Produced from Waste Coffee Grounds. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 1166. [CrossRef]
[78] Calzada, J. F.; Porres, E.; Yurrita, A.; Arriola, M. C.; Micheo, F.; Rolz, C.; Menchú, J. F.; Cabello, A. Biogas Production from Coffee Pulp Juice: One- and Two- Phase Systems. *Agricultural Wastes* **1984**, *9*, 217. [CrossRef]
[79] Corro, G.; Paniagua, L.; Pal, U.; Bañuelos, F.; Rosas, M. Generation of biogas from coffee-pulp and cow-dung co-digestion: Infrared studies of post combustion emissions. *Energy Conversion and Management* **2013**, *74*, 471. [CrossRef]
[80] [8]Jayachandra, T.; Venugopal, C.; Appaiah, K. A. A. Utilization of phytotoxic agro waste—Coffee cherry husk through pretreatment by the ascomycetes fungi Mycotypha for biomethanation. *Energy for Sustainable Development* **2011**, *15*, 104. [CrossRef]
[81] Kivaisi, A. K.; Rubindamayugi, M. S. T. The potential of agro-industrial residues for production of biogas and electricity in Tanzania. *Renewable Energy* **1996**, *9*, 917. [CrossRef]
[82] Nosari, A. B.; Lima, J. F.; Serra, O. A.; Freitas, L. A. Improved green coffee oil antioxidant activity for cosmetical purpose by spray drying microencapsulation. *Revista Brasileira de Farmacognosia* **2015**, 25, 307. [CrossRef]
[83] Diniz, A. E. O café na cosmética. Revista Viver de Minas. Disponível em: <http://viverminas.com.br/plus/modulos/listas/?tac=noticias-ler&id=382#.V_mqm-ArLIU> Acessado em: 8 outubro 2016
[84] Alvarez, A.M.R.; Rodriguez, M.L.G. Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. *Grasas Aceites* **2000**, *51*, 74. [CrossRef]
[85] Chiari, B. G.; Trovatti, E.; Pecoraro, E.; Corrêa, M. A.; Cicarelli, R. M. B.; Ribeiro, S. J. L.; Isaac, V. L. B. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. *Industrial. Crops and Productions* **2014**, *52*, 389.[CrossRef]
[86] Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; Mendonça, J. C. F.; Barros, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *Food Science Technology* **2006**, *39*, 235. [CrossRef]
[87] Wagemaker, T. A. L.; Fernandes, A. S.; Rosado, C.; Rijo, P.; Maia Campos, P. M.; Rodrigues, L. M. Safety of green coffee oil in cosmetic formulations: from in vitro to clinical studies. *Toxicology Letters* **2013**, *221*, S231. [CrossRef]
[88] Pereda, M. C. V. P.; Dieamant, C. G.; Eberlin, S.; Nogueira, C.; Colombo, D.; Di Stasi, L. C.; Souza-Queiroz, M. L. Effect of green Coffea arabica L. seed oil on extracellular matrix components and water-channel expression in in vitro and ex vivo

human skin models. J. *Cosmetic Dermatology* **2009**, *8*, 56. [CrossRef] [PubMed]

[89] Shakeel, F.; Ramadan, W. Transdermal delivery of anticancer drug caffeine from water-in-oil nanoemulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2010**, *75*, 356. [CrossRef]

[90] Rodrigues, F.; Gaspar, C.; Palmeira-de-Oliveira, A.; Sarmento, B.; Amaral, M. H.; Oliveira, M. B. P. P. Application of Coffee Silverskin in cosmetic formulations: physical/antioxidant stability studies and cytotoxicity effects. *Drug Development and Industrial Pharmacy* **2015**, *22*, 99. [CrossRef] [PubMed]

[91] Heimbach, J. T.; MArone, P. A.; Hunter, J. M.; Nemzer, B. V.; Satnley, S. M.; Kennepohl, E. Safety studies on products from whole coffee fruit. *Food and Chemical Toxicology* **2010**, *48*, 2517. [CrossRef] [PubMed]

[92] Farris, P. Idebenone, green tea, and Coffeeberry® extract: new and innovative antioxidants. *Dermatologic Therapy* **2007**, *20*, 322. [CrossRef] [PubMed]

[93] Rodrigues, F. C.; Palmeira-de-Oliveira, A.; Neves, J.; Sarmento, B.; Amaral, M. H.; Oliveira, M. B. Medicago spp. extracts as promising ingredients for skin care products. *Industrial Crops and Products* **2013**, *49*, 634. [CrossRef]

[94] Bonilla-Hermosa, V. A.; Duarte, W. F.; Schwan, R. F. Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds. *Bioresource Technology* **2014**, *166*, 142. [CrossRef] [PubMed]

[95] Jung, K. W.; Choi, B. H.; Hwang, M. J.; Jeong, T. U.; Ahn, K. H. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresearch technology* **2016**, *219*, 185. [CrossRef] [PubMed]

[96] Córdova, F. J.; Flores, P. E.; Reyes, R. B. G.; Regalado, E. S.; González, R. G.; González, M. T. G.; Alcántara, E. B. Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2013,** *10*, 611. [CrossRef]

[97] Fiol, N.; Villaescusa, I.; Matínez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* **2006**, *50*, 132. [CrossRef]

[98] Sítio do Seatle.com. Disponível em: <http://blog.seattlepi.com/thebigblog/2012/08/28/starbucks-wants-to-make-laundry-detergent-from-coffee/> Acesso em: 15 outubro 2016.

[99] Perraud-Gaime, I.; Saucedo-Castañeda, G.; Augur, C.; Roussos, S. Em *Coffee Biotechnology and* Quality; Sera T.; Soccol, C. R.; Pandey, A.; Roussos, S., eds.; Kluwer Academic Publishers, 2000, cap. 41.