IV CONGRESSO INTERNACIONAL DAS CIÊNCIAS AGRÁRIAS COINTER - PDVAgro 2019

IDENTIFICAÇÃO DE CAFEÍNA E ÁCIDOS CLOROGÊNICOS EM CAFÉ ATRAVÉS DE FTIR E DRX

IDENTIFICACIÓN DE CAFEÍNA Y ÁCIDOS CLOROGÊNICOS EN CAFÉ A TRAVÉS DE FTIR Y DRX

IDENTIFICATION OF CAFFEINE AND CHLOROGENIC ACIDS IN COFFEE THROUGH FTIR AND DRX

Apresentação: Comunicação Oral

Dayane Nunes Barros¹; Alexandre Tavares da Rocha²; Marcelo Metri Corrêa³; Suzana Pedroza da Silva⁴

DOI: <https://doi.org/10.31692/2526-7701.IVCOINTERPDVAgro.2019.0076>

Resumo

O café é uma planta do gênero *Coffea*, teve sua origem na Etiópia, onde era chamado de kahwa, atualmente no Brasil as espécies mais cultivadas e comercializadas são: *C. canephora* e *C. arabica*, que representam 26% e 74%, respectivamente, da produção nacional. O Brasil possui um grande parque produtivo de café com cerca de 2,2 milhões de hectares, que compreendem 15 estados, os maiores produtores são Minas Gerais e Espírito Santo. A qualidade do café depende de diversos fatores como: composição química, conservação do grão, torrefação e método da infusão, cada espécie terá uma composição química própria, desta forma os grãos crus de espécies distintas após serem submetidos ao processo de torrefação geram bebidas diferentes, com características sensoriais próprias. Os componentes químicos podem ser voláteis e não voláteis, influenciando diretamente no sabor e aroma, os compostos fenólicos são responsáveis pelos voláteis responsáveis pelo aroma, dentro dos fenólicos existem os ácidos clorogênicos que possuem capacidade antioxidante, a cafeína é um alcaloide importante para o sabor e aroma da bebida café. A identificação de compostos orgânicos e cristalinidade pode ser feito mediante o uso da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios-X (DRX), respectivamente. O objetivo do presente trabalho é identificar cafeína e ácidos clorogênicos em café arábica e conilon através de FTIR e DRX. Os grãos de café arábica e conilon foram doados pela Indústria e Comércio Café Ouro Verde, foram torrados a 170°C por 12 minutos, a seguir foram moídos com moedor manual. As análises de identificação foram realizadas por FTIR e a cristalização foi obtida por DRX. A partir dos espectros gerados do FTIR foi observado a presença de cafeína e ácidos clorogênicos nos cafés, contudo menos expressivos que o padrão. Para os espectros do DRX não foi observado o pico característico de cafeína de 11,7° nos

¹ Graduanda em Engenharia de Alimentos, UFRPE, Garanhuns, dayanenunes1811@outlook.com

² Doutor em Ciência do Solo, UFRPE, Garanhuns, alexandre.rocha@ufrpe.br

³ Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, UFRPE, Garanhuns, marcelo.metri@ufrpe.br

⁴ Doutora em Engenharia Química, UFRPE, Garanhuns, suzpedroza@gmail.com

espectros de café, por estar ocurriendo interacción con otros compuestos que interfieren en la expresión de la cafeína. Así, a través del método de FTIR fue posible la identificación de bandas de cafeína y ácidos clorogénicos en los cafés, pero por DRX no fue posible la identificación del pico de cafeína en las muestras.

Palavras-Chave: Café, Cafeína, Difractometría de Rayos-X, Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier.

Resumen

El café es una planta del género *Coffea*, originada en Etiopía, donde se llamaba kahwa, actualmente en Brasil las especies más cultivadas y comercializadas son: *C. canephora* y *C. arabica*, que representan el 26% y el 74%, respectivamente, de la producción nacional. Brasil tiene un gran parque de producción de café con aproximadamente 2.2 millones de hectáreas, que comprende 15 estados, los productores más grandes son Minas Gerais y Espírito Santo. La calidad del café depende de varios factores, tales como: composición química, conservación de granos, tostado y método de preparación, cada especie tendrá su propia composición química, por lo que los granos crudos de diferentes especies después del proceso de tostado generan diferentes bebidas, con sus propias características sensoriales. Los componentes químicos pueden ser volátiles y no volátiles, influyendo directamente en el sabor y el aroma, los compuestos fenólicos son responsables del aroma volátil, dentro de los fenólicos hay ácidos clorogénicos que tienen capacidad antioxidante, la cafeína es un alcaloide importante para el sabor y el aroma de la bebida de café. La identificación de los compuestos orgánicos y la cristalinidad se puede hacer utilizando la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la difracción de rayos X (XRD), respectivamente. El objetivo del presente trabajo es identificar cafeína y ácidos clorogénicos en Arabica y café conilon por FTIR y XRD. Los granos de café arábica y conilon fueron donados por Ouro Verde Coffee Industry and Trade, tostados a 170 ° C durante 12 minutos, luego molidos a mano. Los análisis de identificación se realizaron por FTIR y la cristalización se obtuvo por XRD. A partir de los espectros FTIR generados se observó la presencia de cafeína y ácidos clorogénicos en los cafés, pero menos expresivos que el estándar. Para los espectros XRD, el pico de cafeína característico de 11.7 ° no se observó en los espectros de café, debido a la interacción con otros compuestos que interfieren con la expresión de cafeína. Por lo tanto, a través del método FTIR fue posible identificar las bandas de cafeína y los ácidos clorogénicos en los cafés, por XRD no fue posible identificar el pico de cafeína en las muestras.

Palabras Clave: Café, cafeína, difractometría de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Abstract

Coffee is a plant of the genus *Coffea*, originated in Ethiopia, where it was called kahwa, currently in Brazil the most cultivated and commercialized species are: *C. canephora* and *C. arabica*, which represent 26% and 74%, respectively, of national production. Brazil has a large coffee production park with about 2.2 million hectares, comprising 15 states, the largest

producers are Minas Gerais and Espírito Santo. Coffee quality depends on several factors such as: chemical composition, grain conservation, roasting and brewing method, each species will have its own chemical composition, so the raw beans of different species after the roasting process generate different drinks, with its own sensory characteristics. Chemical components can be volatile and nonvolatile, directly influencing flavor and aroma, phenolic compounds are responsible for volatile aroma, within phenolics there are chlorogenic acids that have antioxidant capacity, caffeine is an important alkaloid for taste and aroma. aroma of coffee drink. Identification of organic compounds and crystallinity can be done using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD), respectively. The objective of the present work is to identify caffeine and chlorogenic acids in arabica and conilon coffee by FTIR and XRD. The arabica and conilon coffee beans were donated by the Ouro Verde Coffee Industry and Trade, roasted at 170 ° C for 12 minutes, then ground by hand grinder. Identification analyzes were performed by FTIR and crystallization was obtained by XRD. From the generated FTIR spectra it was observed the presence of caffeine and chlorogenic acids in the coffees, but less expressive than the standard. For the XRD spectra, the characteristic caffeine peak of 11.7 ° was not observed in the coffee spectra, due to the interaction with other compounds that interfere with caffeine expression. Thus, through the FTIR method it was possible to identify caffeine bands and chlorogenic acids in coffees, by XRD it was not possible to identify caffeine peak in the samples.

Keywords: Coffee, Caffeine, X-ray Diffractometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Introdução

O café foi chegou no Brasil no século XVIII, a econômica cafeeira foi a mais importante por décadas, sendo o Brasil o maior produtor, hoje, o café não caracteriza mais o maior artigo de produção do Brasil, enquanto que outras produções mundiais prosperaram, causando a concorrência dos preços (PIMENTA, 2001).

O café provem de uma planta do gênero *Coffea*, as espécies mais produzidas e comercializadas são *Coffea Canephora* e *Coffea Arabica*, representando 26% e 74%, respectivamente, da produção nacional (MONTEIRO & TRUGO, 2005). A qualidade do café está relacionado a diversos fatores, dentre eles as características do grão e composição química, que são determinados por fatores genéticos, assim cada espécie tem suas características próprias, o processo de preparo e conservação do grão, a torração e o preparo da infusão, também influenciam na qualidade bem como podem modificar características do grão (FERNANDES *et al.*, 2001).

O café é consumido através de infusão dos grãos, em geral são feitos *blends* das espécies *C. Canephora* e *C. arabica*, a bebida café é conhecida por conter propriedades estimulantes, adquirida pela presença de cafeína e ácidos clorogênicos, que possuem

capacidade antioxidante (DURÁN *et al.*, 2017).

Cada espécie possui características químicas próprias, essa diferença entre as espécies garante que os grãos crus submetidos a operações térmicas gerem bebidas com características sensoriais diferentes (MONTEIRO & TRUGO, 2005). Constituintes químicos voláteis e não voláteis influenciam no sabor e aroma da bebida café, dentre eles: ácidos, aldeídos, ésteres, açúcares, proteínas e compostos fenólicos (SARRAZIN *et al.*, 2000). O café após o processo de torrefação, produz uma vitamina, niacina, importante para o corpo humano (MONTEIRO & TRUGO, 2005).

Na torrefação os compostos fenólicos são decompostos levando a formação de compostos voláteis característicos do aroma, em conjunto ocorre a liberação de CO₂, os ácidos clorogênicos, que compõem os compostos fenólicos, são hidrolisados à ácidos cafeico e quínico, característicos de sabores amargos e adstringentes (FERNANDES *et al.*, 2001). Os ácidos clorogênicos possuem atividade antioxidante e são constituídos de cinco grupos dos compostos fenólicos e seus isômeros, a partir da esterificação com o ácido quínico (MONTEIRO & TRUGO, 2005).

Segundo ILLY & VIANI (1996), a cafeína possui efeitos fisiológicos estimulantes que permanecem após a torra do grão e de forma estável. A cafeína pode ser encontrada além do café no guaraná e no mate, é inodora de sabor amargo, sua ingestão tem efeito estimulante no sistema nervoso central, diminuição do sono e estimula o músculo cardíaco, é um alcaloide importante para o sabor e aroma da bebida café (MONTEIRO & TRUGO, 2005).

As técnicas que comumente são utilizadas para identificação de caracterização dos tipos de grupos funcionais presentes em alimentos são a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difratometria de Raios-X (DRX), nas quais é possível se ter padrões específicos de bandas e cristalinidade para cada componente de interesse, compreendendo assim sua estrutura molecular e possibilitando oferecer mais apropriada funcionalidade.

A partir do que foi exposto, o objetivo do presente trabalho é identificar e caracterizar a presença de cafeína e ácidos clorogênicos em amostras de café arábica e conilon puras, através das técnicas de FTIR e DRX.

Fundamentação Teórica

O café foi descoberto na Etiópia há mais de cem mil anos, sendo chamado de kahwa, sendo posteriormente levado para Arábia, que se tornou polo cafeeiro (REGO & PAULA, 2012). Temos que, o café chegou ao Brasil no ano de 1727, através de Francisco Mello Palheta, as primeiras mudas foram plantadas em Belém e no Maranhão, o café chegou ao Rio de Janeiro no ano de 1760, logo o Rio de Janeiro se tornou o porto comercial de maior interesse econômico, a economia cafeeira se estabilizou no ano 1860. Após a proclamação da república foi dado início a era do café, o país possuía 45% da produção mundial, o café era o maior artigo de exportação, e os Estados Unidos compravam 50% da produção (BNDES, 1999).

A cadeia produtiva de café gera mais de oito milhões de empregos no Brasil, promovendo fonte renda, acesso à saúde, medicamentos e educação para os trabalhadores e suas famílias (MAPA, 2017).

Hoje o Brasil é o maior produtor de café das espécies mais cultivadas *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, com aproximadamente 2,2 milhões de hectares destinados ao cultivo e café, que compreendem 15 estados, dentre eles: Bahia, Ceara, Acre, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Rondônia, Minas Gerais, Pernambuco, Paraná e Pará, sendo os maiores produtores são: Minas Gerais e Espírito Santo. Em 2015 de toda a produção nacional, 74% correspondeu ao café arábica e 26% ao café conilon (DURÁN *et al.*, 2017). O café possui um valor de mercado volátil, devido diversos fatores não relacionados diretamente ao mercado, o clima é considerado um fator não sistêmico que impacta diretamente na produtividade e no preço (REGO & PAULA, 2012).

O café é consumido através de infusão dos grãos, principalmente blends das espécies *C. Canephora* e *C. arabica*, sendo conhecida como uma bebida de propriedades estimulantes, adquirida pela presença de cafeína e ácidos clorogênicos, que possuem capacidade antioxidante (DURÁN *et al.*, 2017). Segundo TOCI (2006) a composição química do grão cru depende da espécie e de fatores associados ao manejo no campo, grau de maturação do fruto do café, beneficiamento e condições de estocagem. A Euromonitor International realizou um estudo no ano de 2018, através dos dados foi detectado que o brasileiro consome uma média de 661 xícaras de café torrado e moído por ano, sendo considerado 9 vezes acima da média global. Em 2017, cerca de 80% do café consumido no país foi do tipo tradicional (SALADO, 2018).

Segundo Cortez (2001), a operação de torrefação é dada como a passagem dos grãos de café por um aquecimento com temperatura controlada por determinado tempo, para acarretar reações exotérmicas, responsáveis pela formação de compostos do sabor e aroma do café, contudo o processo por temperatura excessiva leva ao processo de carbonização.

A cafeína é um alcaloide, que pertence ao grupo das xantinas, é inodora com sabor amargo, encontrado principalmente no café, guaraná e mate (MONTEIRO & TRUGO, 2005). A cafeína foi o primeiro componente a ser descoberto no café, por volta de 1920, continua até os dias atuais sendo estudado. A cafeína possui a característica de ter alta estabilidade térmica, o que permite boa retenção mesmo após o processo de torrefação, não sendo degradada (NOGUEIRA, TRUGO, 2003). Segundo Jaime (2016) a cafeína pode ser ingerida por diversos métodos, como: bebidas, chocolates, barras energéticas e outros, entretanto é um componente característico do café. A cafeína é o componente mais conhecido por suas propriedades fisiológicas e farmacológicas comprovadas, sendo eles: efeito estimulante do sistema nervoso central, a diminuição do sono e estimulante do músculo cardíaco. Muitas das propriedades atribuídas ao café estão relacionadas a cafeína (CAZARIM *et al.*, 2014).

Segundo Peters (1967) a dose de cafeína de 150-200 mg/kg por humanos é tóxica, e é estimado que cerca de 10 g de cafeína ingerida de forma oral é suficiente para causar a letalidade de indivíduos comuns. A cafeína atua também sobre o aumento da concentração de dopamina no sangue, causando os casos de vício à essa substância, também age na redução do sono (KOPCAK, 2003).

Os ácidos clorogênicos possuem ação protetora e antioxidante, estão inseridos dentro dos compostos fenólicos, estes são degradados durante a torrefação sendo responsável pelo aroma e sabor (FERNANDES *et al.*, 2001). Os ácidos clorogênicos são constituídos de cinco grupos de compostos fenólicos e seus isômeros, que se formam a partir da esterificação ácido quínico com os derivados ácido cinâmico, que podem ser: o ácido cafeico, o ferúlico, ou o p-cumárico (MONTEIRO & TRUGO, 2005). Os ácidos clorogênicos são solubilizados em água quente como a cafeína, ambos estão presentes na bebida de café, as concentrações destes compostos vai depender da espécie de café, processo de torra e da sua estabilidade térmica (NOGUEIRA, TRUGO, 2003).

Os ácidos clorogênicos são degradados durante o processamento térmico do grão, sendo perdido até 90% em torras escuras, gerando diversos compostos voláteis, dentre eles os

compostos fenólicos, importantes para o “flavor” do café (AGNOLETTI, 2015; NOGUEIRA, TRUGO, 2003).

Segundo Incaper (2012), o café conilon (*C. canephora*) é uma planta alógama, obtida por fecundação cruzada, ela possui autoincompatibilidade gametofítica, caracterizando a incapacidade de autofecundação ou o cruzamento entre plantas de mesma constituição genética, assim, os clones de uma mesma variedade clonal devem ser compatíveis. A espécie *C. canephora* é uma planta rústica, resistente à seca, a pragas e doenças (FERRÃO *et al.*, 2004), seu cultivo exige menos do local de plantio e do agricultor, sendo comercializado a preços inferiores comparados ao café arábica. É resistente a temperaturas mais elevadas e estresse hídrico, ainda assim, possui produtividade mais elevada (CONAB, 2018). O café conilon (*C. Canephora*) é a espécie mais cultivada no Espírito Santo, em 2011 o estado produziu 8,5 milhões de sacas, representando 20% da produção nacional e 76% da produção de café conilon no Brasil. A qualidade do café está diretamente relacionada aos processos de pré e pós colheita, assegurando características de sabor e aroma, a operação de secagem é a que mais tem influência no produto final (THOMAZINI *et al.*, 2011).

A espécie *C. arábica* é autógama, o que significa que ela tem a capacidade de autofecundação, com até 90% das suas flores fertilizadas pelo pólen e óvulo da mesma planta. O café arábica (*C. arabica*) é uma espécie comercializada mundialmente, representando 70%, é uma bebida de alta qualidade, com essência marcante e sabor adocicado, sendo consumida pura ou em blends com outras espécies (EMBRAPA, 2004). Minas Gerais é o estado com maior área cultivada da espécie, 1.207 mil hectares, correspondendo a 70% da área ocupada com café arábica, em âmbito nacional (CONAB, 2018). O café arábica é comumente utilizado para a produção de cafés “gourmet” (ABIC, 2018).

Pela difração de Raios-X é possível identificar a cristalinidade de determinado composto, a partir da estrutura cristalina, pode-se obter a forma do padrão de difração gerado por ele, entretanto na cristalografia é realizado o inverso, obtendo a estrutura cristalina através do padrão de difração (FILHO & LOPES, 2013). Segundo Farias (2011), para determinação da cristalinidade alguns fatores influenciam na intensidade relativa e absoluta do DRX, sendo: relacionados a amostra, relacionados a estrutura, relacionados a medida e os relacionados ao instrumento. A espectroscopia de infravermelho médio tem sido extensivamente empregada para análise quantitativa e qualitativa de alimentos, sendo o FTIR um método rápido com ampla aplicação analítica, possui grande utilidade em análises orgânicas (SABINO, 2015).

Seu espectro envolve as transições da molécula de estados de vibração ou rotacionais de baixa energia (4000 a 500cm^{-1}) (TOZETTO *et al.*, 2007). A partir da análise do espectro pode ser observado bandas com mais ou menos frequência, as possuem informações quanto a estrutura da molécula (SABINO, 2015). A utilização da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é bastante aplicada na identificação e determinação dos grupos funcionais e de estrutura macromolecular (SILVERSTEIN *et al.*, 2007), bem como a utilização da difração de raios X na determinação da cristalinidade (FRANCO *et al.*, 2002). Em ambos são gerados padrões específicos de bandas e de difração, respectivamente.

Metodologia

Os grãos de café conilon e café arábica foram doados pela Indústria e Comércio Café Ouro Verde, provenientes de regiões da Bahia e Pernambuco, foram torrados a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 minutos, a seguir foram moídos com moedor manual.

A identificação da cafeína e ácidos clogênicos foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, no intervalo de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com 20 varreduras em um Espectrofotômetro FTIR Shimadzu IR Prestige 21. Para produção das pastilhas, o KBr foi seco em estufa (MARQLABOR, MAQEES42) a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, a mistura amostra/KBr foi na proporção 1/100 (g/g). Após homogeneização, a mistura foi prensada para adquirir o formato de pastilha e em seguida feita a leitura no espectrofotômetro numa resolução de 4 cm^{-1} . A absorbância de fundo das amostras foi corrigida utilizando espectro da pastilha de KBr. Os dados foram obtidos no software IR Solution. O experimento ocorreu no Laboratório de Apoio à Pesquisa da Unidade Acadêmica de Garanhuns (CENLAG), na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Garanhuns (UFRPE/UAG).

A determinação da cristalinidade por Difractometria de Raios-X ocorreu a temperatura ambiente, com programação $40/30/2^{\circ}$, amplitude de $5\text{-}50^{\circ}$ em um difratômetro universal de raios X da Shimadzu XRD-6100, com eletrodo de cobre operando com potência de $40\text{ KV} / 20\text{ mA}$ e velocidade de $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. O experimento ocorreu no Laboratório de Apoio à Pesquisa da Unidade Acadêmica de Garanhuns (CENLAG), na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Garanhuns (UFRPE/UAG).

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de café torrado e moído e padrão de cafeína foram bastante semelhantes (FIGURA 1). As bandas entre 3600-3200 cm^{-1} indicam estiramento do grupo hidroxila (O-H) (JAIME, 2016). Segundo Azevedo (2015), bandas entre 1655-1599 cm^{-1} representam ligações (C-C) e (C-N), respectivamente, e as bandas variáveis entre 1100-1000 cm^{-1} implicam em deformações de compostos heterocíclicos. Os picos na região entre 1800-1300 cm^{-1} são indicativos de cafeína (MONJE *et al.*, 2018), pode ser observado que, as amostras de café conilon apresentam picos de cafeínas, mas não tão expressivas como do padrão. O teor de cafeína é variável de acordo com a espécie de café, sendo que a *Coffea arabica* tem um teor inferior a *Coffea canephora*, os valores em média são 0,7-1,6% e 1,5-4%, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2010; JESZKA-SKOWRON, 2015).

Para análise dos ácidos clorogênicos por FTIR, temos que eles se expressam na faixa de 1375-1074 cm^{-1} (MONJE *et al.*, 2018), para ambos os espectros foram obtidos, entretanto para o café arábica os picos foram menos expressivos.

Figura 1. Espectros de FTIR para café arábica, conilon e padrão de cafeína.

Fonte: Própria(2019).

A partir dos espectros de DRX foi observado que a cafeína (FIGURA 2) apresenta um

pico de maior intensidade em 11° , segundo Azevedo (2015), a cafeína apresenta pico de cristalinidade intenso em 11.7° , que corrobora com o presente trabalho. Para os espectros de café arábica e conilon (FIGURA 3), foi observado que são semelhantes, contudo diferem do espectro de cafeína (FIGURA 2). Segundo Farias (2011), dois dos fatores que influenciam na intensidade absoluta e relativa no DRX é o grau de cristalinidade e tamanho do cristalino, caracterizando picos estreitos para alta cristalinidade, assim, a cafeína apresenta cristalinidade mais definida que os cafés por ser composto inorgânico. Assim, outros compostos estão interagindo concomitantemente com a cafeína nas amostras de café (AZEVEDO, 2015).

Figura 2. Espectro de DRX para cafeína.

Fonte: Própria (2019).

Figura 2. Espectro de DRX para café arábica e conilon.

Fonte: Própria (2019).

Conclusões

A partir dos espectros obtidos foi observado que para o FTIR existem semelhanças entre os espectros de café arábica e café conilon com o de cafeína, contudo os picos de cafeína não são tão expressivos quanto o do padrão, para os ácidos clorogênicos também foi identificado picos nas regiões características, contudo menos intensos que o padrão.

Para os espectros de DRX, foi observado divergências quanto a comparação entre os espectros de café arábica e conilon e o espectro de cafeína, sendo o de cafeína possuidor de um pico estreito, intenso que indica cristalinidade alta, para os espectros das amostras de café não é possível identificar o mesmo pico de cafeína, devido presença e interação de outros compostos que não permitem a expressão da cafeína, não excluindo a presença da mesma, que para *C. arabica* e *C. canephora* pode chegar a 1,6 e 4%, respectivamente.

Referências

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de café. Notícias. **Brasileiros conquistam título de maiores consumidores de café no mundo. Dezembro 2018.** Disponível em: <http://abic.com.br/brasileiros-conquistam-titulo-de-maiores-consumidores-de-cafe-no-mundo/>. Acesso em agosto de 2018.

AGNOLETTI, B. Z. **Avaliação das propriedades físico-químicas de café arábica (*Coffea arabica*) e conillon (*Coffea canephora*) classificados quanto a qualidade da bebida.** Dissertação de Mestrado- Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Espírito Santo. Porto Alegre- ES, 2015.

AZEVEDO, L. A. **De biomateriais a supramoléculas teranósticas: a inovação terapêutica destinada a proteger, transportar e entregar moléculas bioativas de forma planejada.** 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais), p. 51-52. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BNDES Setorial. Café: (re)conquista dos mercados. Rio de Janeiro, n. 10, p. 3-56, set. 1999.

CAZARIM, M. de S.; UETA, J. Café: uma bebida rica em substâncias com efeitos clínicos importantes, em especial a cafeína. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v.35, n.3, p.363-370, 2014.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Café. Brasília**, v.5, n.2, p. 1-66, maio 2018.

CORTEZ, J. G. **Efeito de espécies e cultivares e do processamento agrícola e industrial nas características da bebida do café**. 2001. 71f. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração fitotecnia) – Curso de Pós- graduação em Agronomia. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2001.

DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista Virtual de Química**, ISSN 1984-6835, v.9, n.1, p.107- 134, 2017.

FARIAS, S. B. P. **Síntese, caracterização e avaliação do grau de cristalinidade de compostos tipo hidrotalcita**. 160f. Dissertação (Mestrado em Química), p. 52 e 57- Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, M. A. G.; MUNER, L. H.; VERDIN Filho, A. C.; VOLPI, P. S.; MARQUES, E. M. G.; ZUCATELI, F. Café conilon: técnicas de produção com variedades melhoradas. 2. ed. Vitória: **Incaper**, 2004. 60 p.

FERNANDES, S M.; PINTO, N. A. V. D.; THÉ, P. M. P.; PEREIRA, R. G. F. A.; CARVALHO V. D. Teores de polifenóis, ácido clorogênico, cafeína e proteína em café torrado. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.7, n. 3, p.197-199, set-dez, 2001.

FILHO, H. D. F. & LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Periódicos UNIFAP**. ISSN 2179-1902. Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, jan.-jun. 2013.

FRANCO, C. M. L. WONG, K.; YOO, S.; JANE, J. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**. v.79 , n.2, p.243-248. 2002.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso Coffee: The chemistry of quality**. 2.ed. San Diego: Academic press, 1996, 253p.

INCAPER. Café conilon técnicas de produção com variedades melhoradas. 4. ed. revisada e ampliada. ISSN 1519.0528 Vitória-ES, 2012.

JAIME, F. K. L. **Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), p. 24 e 106 - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

JESZKA-SKOWRON, M.; ZGOLA-GRZESKOWIAK, A.; GRZESKOWIAK, T. Analytical methods applied for the characterization and the determination of bioactive compounds in coffee. **European food research technology**, v.240, p. 19-31, 2015.

KOPCAK, U. **Extração de cafeína das sementes da planta do guaraná (*Paullinia cupana*) com dióxido de carbono supercrítico e co-solventes.** Campinas, SP, 2003.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Café no Brasil. Janeiro, 2017.

MONJE, A.F. B.; PARRADO, L. X.; GUTIÉRREZ-GUZMÁN, N. ATR-FTIR for discrimination of espresso and americano coffee pods. **Coffee Science**, Lavras, v.13, n. 4, p. 550-558, oct./dec. 2018.

MONTEIRO, M. C. & TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, No. 4, 637-641, 2005.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácidos clorogênicos e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas 23 (2): 296-299, maio-agosto. 2003.

PETERS, J. M. Factors Affecting Caffeine Toxicity. **Journal Clinical Pharmacology**. 1967 May;7(3):131-41.

PIMENTA, C. J. **Época de colheita e tempo de permanência dos frutos à espera da secagem, na qualidade do café.** Lavras: UFLA, 2001. 145p. (Tese – Doutorado em Química, Físico-Química e Bioquímica de Alimentos).

REGO, B. R. & PAULA, F. O. O mercado futuro e a comercialização de café: Influências, Riscos e Estratégias com o uso de Hedge. **Revista do curso de administração/PUC Minas**, ISSN 1808-6594, v.7, n.1, Art. 1, Junho de 2012.

SALADO, A. O Mercado Brasileiro de Café em 2018. **Euromonitor International. 26º ENCAFÉ- Encontro Nacional do Café.** Dezembro, 2018.

SARRAZIN, C.; LEQUÉRE, J. L.; GRETSCH. C.; LIARDON, R. Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods, **Food Chemistry**, v.70, p.99-106, 2000.

SABINO, L. V. **Quantificação do percentual de café arábica em misturas com café robusta usando FTIR, NIRS e modelos de dois estágios.** Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, p. 12-13. Campo Mourão, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 2007.

SOUZA, R. M. N. CANUTO, G. A. B.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Teores de compostos bioativos em cafés torrados e moídos comerciais. **Química Nova**, v.33, n.4, p. 885-890, 2010.

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**, v.29, n. 5, p. 965-971, 2006.

THOMAZINI, A.; TOMAZ, M. A.; MARTINS, L. D.; RODRIGUES, W. N. **Abordagem sobre qualidade da bebida no café conilon**. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.7, N.12, P. 1, 2011.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 27(4): 723-728, out.-dez. 2007.