



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

DAIANE BONIZIOLI BENINCÁ

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE
BORRAS DE CAFÉ ORIUNDAS DE TORRAS CLARA E ESCURA E ESTUDO DO
APROVEITAMENTO EM *MUFFINS***

ALEGRE – ES
FEVEREIRO – 2019

DAIANE BONIZIOLI BENINCÁ

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE
BORRAS DE CAFÉ ORIUNDAS DE TORRAS CLARA E ESCURA E ESTUDO DO
APROVEITAMENTO EM *MUFFINS***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Pollyanna Ibrahim Silva
Coorientadora: Prof^a. Daniela da Silva Oliveira
Coorientador: Prof. Sérgio Henriques Saraiva

ALEGRE – ES
FEVEREIRO – 2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B467c Benincá, Daiane Bonizioli, 1994-
Caracterização físico-química e capacidade antioxidante de
borras de café oriundas de torras clara e escura e estudo do
aproveitamento em muffins / Daiane Bonizioli Benincá. - 2019.
104 f. : il.

Orientadora: Pollyanna Ibrahim Silva.

Coorientadores: Daniela da Silva Oliveira, Sérgio
Henriques Saraiva.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de
Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Resíduos industriais. 2. Café. 3. Alimentos - Avaliação
sensorial. 4. Alimentos - Indústria. I. Silva, Pollyanna Ibrahim.
II. Oliveira, Daniela da Silva. III. Saraiva, Sérgio Henriques.
IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Agrárias e Engenharias. V. Título.

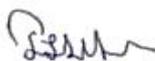
CDU: 664

DAIANE BONIZIOLI BENINCA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE
BORRAS DE CAFÉ ORIUNDAS DE TORRAS CLARA E ESCURA E ESTUDO DO
APROVEITAMENTO EM MUFFINS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

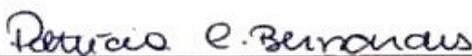
Aprovada em 27 de fevereiro de 2019.



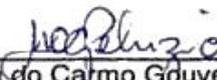
Prof^ª. Dr^ª. Pollyanna Ibrahim Silva
Universidade Federal do Espírito Santo-UFES
Orientadora



Prof. Dr. Tarcísio Lima Filho
Universidade Federal do Espírito Santo-UFES
Examinador



Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Campos Bernardes
Universidade Federal do Espírito Santo-UFES
Examinadora



Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Gouveia Peluzio
Universidade Federal de Viçosa-UFV
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me segurado muitas vezes e por ter me dado forças para chegar até aqui.

Aos meus pais, Almir e Lucilene, por me ajudarem em todo caminho, por terem formado a pessoa que sou hoje, por vibrarem com minhas vitórias como se fossem deles, por todo amor, carinho, dedicação, colo, auxílio e palavras aconchegantes em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão, Éric, por todo amor e companheirismo sempre.

Ao João Pedro, por andar lado a lado comigo. Por me incentivar e me ajudar a ser melhor a cada dia. Por todo amor, paciência, amizade, companheirismo e por todas as palavras que soam como abraços em todos os momentos que preciso.

Aos meus avós, em especial minha vó Anna, que hoje está junto de Deus no céu, mas que tenho certeza que olha por mim e me ilumina todos os dias.

À minha orientadora Pollyanna Ibrahim, por toda contribuição no trabalho e na vida, pela calma e paciência comigo sempre.

Aos coorientadores, Sérgio Saraiva e Daniela Oliveira, pelo apoio nas análises estatísticas e cromatográficas, e aos demais professores que me auxiliaram nas etapas de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sebastião Vinícius pela concessão da matéria-prima e ao Carlos Altoé pela realização da torra do café.

Aos amigos do mestrado, em especial à Laísa Bernabé, por dividir desde a casa até o laboratório comigo, pela ajuda nos experimentos e pela amizade, e Krystal Soares e Sol Soares, pelo auxílio, pelas conversas, incentivos e por toda amizade.

Aos técnicos dos laboratórios, por toda ajuda e paciência.

À Lara Louzada pela cooperação nas análises e por sempre se mostrar interessada e disposta a ajudar.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

Ao Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização desse trabalho.

A todos que contribuíram com a minha formação, meu muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Camadas do fruto de café.....	9
Figura 2 - Obtenção da borra de café.	29
Figura 3 - Esquema de obtenção dos extratos das borras de café para análises de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.....	31
Figura 4 - Razões de umidade (RU) em relação ao tempo de secagem de borras de café oriundas de grãos submetidos à torra clara.....	36
Figura 5 - Razões de umidade (RU) em relação ao tempo de secagem de borras de café oriundas de grãos submetidos à torra escura.....	37
Figura 6 - Umidade das borras de café submetidas à secagem em diferentes temperaturas.	38
Figura 7 - Gasto energético da secagem das borras de café de torra clara e escura.	39
Figura 8 - Tempo de secagem das borras de café de torra clara e escura.	40
Figura 9 - Desejabilidade global em função da temperatura de secagem.....	42
Figura 10 - Validação da cinética de secagem de borras de café submetidas à torra clara e escura.....	43
Figura 11 - Esquema da obtenção dos extratos de borra de café para determinação de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos.....	53
Figura 12 - Esquema da obtenção dos extratos de borra de café para determinação de hidroximetilfurfural (HMF).	54
Figura 13 - Esquema da obtenção dos extratos dos muffins.....	58
Figura 14 - Cromatogramas de cafeína, ácido clorogênico (5-CGA) e trigonelina dos padrões e dos extratos aquosos de borras de café providas de grãos submetidos a torra clara e escura.	65
Figura 15 - Valores t calculados e notas hedônicas médias em função das concentrações de borra de café das amostras estímulo.	67
Figura 16 - Análises de regressão para a atividade antioxidante (ABTS e DPPH) e conteúdo fenólico total de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	70

Figura 17 - Análises de regressão das concentrações de cafeína, 5-CGA e trigonelina encontradas em muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	72
Figura 18 - Parâmetros L*, a*, b* e ΔE de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	74
Figura 19 - Comparação da cor de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	75
Figura 20 - Análise de regressão para os parâmetros de textura: dureza e resiliência de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	76

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Carboidratos presentes na borra de café arábica.	13
Tabela 2 - Modelos ajustados, coeficiente de determinação ajustado (R^2 adj) e erro padrão para cada temperatura de secagem da borra de café.....	35
Tabela 3 - Modelos matemáticos ajustados para as borras de torra clara.	40
Tabela 4 - Modelos matemáticos ajustados para as borras de torra escura.	41
Tabela 5 - Caracterização centesimal das borras de café de torras clara e escura. .	62
Tabela 6 - Composição química e atividade antioxidante das borras de café de torras clara e escura.....	63
Tabela 7 - Modelos ajustados e coeficientes de variação para o limiar de aceitação comprometida (LAC) e o limiar de rejeição (LR).	68
Tabela 8 - Modelos matemáticos ajustados para as análises físico-químicas e atividade antioxidante de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	71
Tabela 9 - Modelos matemáticos ajustados das concentrações de cafeína, 5-CGA e trigonelina encontradas em muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.	73
Tabela 10 - Modelos matemáticos ajustados para os parâmetros de cor de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café.....	74
Tabela 11 - Modelos matemáticos ajustados para os parâmetros de textura: dureza e resiliência de muffins adicionados de concentrações crescentes de borra de café. .	76

SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Referências bibliográficas	4
2. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivo geral	6
2.2. Objetivos específicos	6
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	7
3.1. Origem e importância econômica do café	7
3.2. <i>Coffea arabica</i>	8
3.3. Estrutura e processamento dos frutos de café.....	9
3.4. A borra do café: características e composição química	12
3.4.1. Composição química da borra de café	12
3.4.1.1. Constituintes majoritários	12
3.4.1.2. Cafeína, ácido clorogênico e trigonelina.....	15
3.5. Aproveitamento da borra do café	17
3.6. Referências bibliográficas	19
4. CAPÍTULO I: ESTUDO DA CINÉTICA E TEMPERATURAS DE SECAGEM DE BORRAS DE CAFÉ (<i>Coffea arabica</i>) OBTIDAS A PARTIR DE TORRAS CLARA E ESCURA	25
4.1. Resumo.....	25
4.2. Introdução	26
4.3. Objetivos	28
4.3.1. Objetivo geral.....	28
4.3.2. Objetivos específicos.....	28

4.4.	Material e métodos.....	29
4.4.1.	Obtenção da borra de café	29
4.4.2.	Estudo da cinética de secagem das borras de café	29
4.4.3.	Umidade	30
4.4.4.	Gasto energético do processo de secagem	30
4.4.5.	Preparo dos extratos das borras de café secas	31
4.4.6.	Conteúdo fenólico total	31
4.4.7.	Atividade antioxidante (ABTS)	31
4.4.8.	Análises estatísticas	32
4.5.	Resultados e discussão	34
4.6.	Conclusão	44
4.7.	Referências bibliográficas	45
5.	CAPÍTULO II: APROVEITAMENTO DE BORRAS DE CAFÉS DE TORRAS CLARA E ESCURA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DOS LIMIARES HEDÔNICOS NA APLICAÇÃO EM <i>MUFFINS</i>	48
5.1.	Resumo	48
5.2.	Introdução	49
5.3.	Objetivos	51
5.3.1.	Objetivo geral.....	51
5.3.2.	Objetivos específicos.....	51
5.4.	Material e métodos.....	52
5.4.1.	Obtenção das borras de café.....	52
5.4.2.	Caracterização centesimal das borras de café	52
5.4.3.	Preparo dos extratos de borra de café	53
5.4.4.	Conteúdo fenólico total	54
5.4.5.	Atividade antioxidante pelo ensaio com radical ABTS	54
5.4.6.	Atividade antioxidante pelo ensaio com radical DPPH	55

5.4.7. Determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico para os extratos de borra de café.....	55
5.4.8. Determinação de hidroximetilfurfural	56
5.4.9. Análise microbiológica	56
5.4.10. Preparo dos <i>muffins</i>	56
5.4.11. Análise sensorial.....	57
5.4.12. Preparo dos extratos dos <i>muffins</i>	58
5.4.13. Caracterização físico-química dos <i>muffins</i>	58
5.4.14. Determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nos <i>muffins</i> .	59
5.4.15. Perfil de textura.....	59
5.4.16. Cor	59
5.4.17. Análises estatísticas	60
5.5. Resultados e discussão	62
5.5.1. Análises físico-químicas e cromatográficas das borras de café	62
5.5.2. Análise sensorial dos <i>muffins</i>	67
5.5.3. Análises físico-químicas e cromatográficas dos <i>muffins</i>	69
5.5.4. Análises físicas dos <i>muffins</i>	73
5.6. Conclusão	78
5.7. Referências bibliográficas	79
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
APÊNDICE A – FICHA DE AVALIAÇÃO SENSORIAL	85
APÊNDICE B - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)	86

RESUMO

BENINCÁ, Daiane Bonizioli. **Caracterização físico-química e capacidade antioxidante de borras de café oriundas de torras clara e escura e estudo do aproveitamento em *muffins***. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Pollyanna Ibrahim Silva. Coorientadores: Prof. Dr. Sérgio Henriques Saraiva e Prof^a. Dr^a. Daniela da Silva Oliveira.

A borra de café é o principal subproduto gerado pelas indústrias de café solúvel e de preparações domésticas, e esse subproduto pode ser interessante para a indústria alimentícia por possuir quantidade significativa de fibras e pelas propriedades antioxidantes, devido à presença de compostos fenólicos. Diante do exposto, objetivou-se avaliar a composição de borras de café obtidas a partir de torras claras e escuras e verificar a aplicabilidade como ingrediente alimentício em *muffins*. Para tal, na primeira etapa do estudo, as borras foram obtidas a partir de grãos de café arábica, submetidos a torra clara e escura e moídos. As borras foram secas em secador de bandejas, inicialmente em cinco temperaturas (40, 50, 60, 70 e 80 °C), em três repetições. Foram estudados a cinética de secagem, o ajuste de modelos (Page, Lewis, Henderson & Pabis (H&P) e Midilli), e foram realizadas análises de umidade, conteúdo fenólico total e atividade antioxidante (ABTS) nas borras de café, e o gasto energético e o tempo de secagem foram avaliados. Foi empregada a função desejabilidade nos resultados significativos, para definir as condições de secagem que mantivessem as características mais favoráveis das borras. Na segunda etapa do estudo, as borras foram secas nas temperaturas definidas anteriormente e submetidas a análises físico-químicas, cromatográficas e microbiológicas. Posteriormente, foi escolhida a borra que apresentou melhores características e esta foi aplicada em *muffins*, que foram caracterizados com análises físicas, físico-químicas e cromatográficas. Os resultados mostraram que somente a umidade, o tempo de secagem e o gasto energético sofreram influência da temperatura de secagem ($p < 0,05$). Pela função desejabilidade foram obtidas as melhores temperaturas de secagem, de 56 °C para a borra de torra clara e 61 °C para a borra de torra escura. Cafeína, trigonelina, ácido clorogênico (5-CGA), hidroximetilfurfural (HMF), conteúdo fenólico total, atividade antioxidante (ABTS e DPPH), proteínas, carboidratos e cinzas foram significativos ($p < 0,05$) e as concentrações encontradas foram maiores na borra de torra clara. A concentração de lipídios foi maior na borra de torra escura. As análises microbiológicas demonstraram que ambas as borras de café encontravam-se adequadas para utilização posterior. Devido às melhores características, a borra clara foi escolhida para ser aplicada em *muffins*, nas concentrações de 0, 1, 16, 31, 46 e 61% (em substituição parcial à farinha de trigo) e foram determinados os limiares de aceitação comprometida (LAC) e rejeição (LR). O LAC obtido foi de 1,72% e o LR de 85,82% de adição de borra de café. Cafeína, trigonelina, 5-CGA e conteúdo fenólico total dos *muffins*, aumentaram com adição da borra. A atividade antioxidante (DPPH) teve aumento até a concentração de 16% de adição e depois apresentou estabilidade. Enquanto para o ABTS houve estabilidade entre a concentração de 16%

e 46% e novo aumento quando adicionados 61% de borra de café. A cor apresentou diferenças significativas em todos os parâmetros estudados (L^* , a^* , b^* e ΔE), sendo que o valor de ΔE a partir de 46% de adição de borra foi maior que 7, enquanto a textura só foi significativa nos parâmetros de dureza e resiliência. Diante do exposto, a aplicação de borra de café como ingrediente alimentício em concentrações moderadas e próximas ao LAC é viável, uma vez que: (i) enriquece o produto, (ii) algumas características de textura não são influenciadas e (iii) que até a adição de 1,72% de borra de café (LAC) a aceitação do *muffin* estímulo não diferiu da aceitação do *muffin* controle.

Palavras-chave: Borra de café, aproveitamento de subprodutos, limiar de aceitação comprometida, limiar de rejeição.

ABSTRACT

BENINCÁ, Daiane Bonizioli. **Physical-chemical characterization and antioxidant capacity of spent coffee grounds from light and dark roast and study of its application in muffins.** 2019. Dissertation (Master in Food Science and Technology) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES. Advisor: Prof^a. Dr^a. Pollyanna Ibrahim Silva. Co-advisors: Prof. Dr. Sérgio Henriques Saraiva and Prof^a. Dr^a. Daniela da Silva Oliveira.

Spent coffee grounds are the main by-product of the soluble coffee industry and domestic preparations, and this by-product may be of interest to the food industry because it has a significant amount of fiber and antioxidant properties due to the presence of phenolic compounds. In this context, the aim of this study was to evaluate the composition of coffee grounds obtained from light and dark roasted grains and to verify its applicability as a food ingredient in muffins. In the first stage of the study, the spent coffee grounds were obtained from arabica coffee beans, submitted to light and dark roasted and ground. The spent coffee grounds were dried in a tray dryer, initially at five temperatures (40, 50, 60, 70 and 80 °C) in three replicates. The drying kinetics and the model adjustment (Page, Lewis, Henderson & Pabis (H & P) and Midilli) were studied, and analyzes of moisture, total phenolic content and antioxidant activity (ABTS) were carried out on spent coffee grounds, and drying time were evaluated. The desirability function was used in the significant results, to define the drying conditions that maintained the most favorable characteristics of the spent coffee grounds. In the second stage of the study, the spent coffee grounds were dried at the temperatures defined previously and submitted to physicochemical, chromatographic and microbiological analyzes. Subsequently, the spent coffee grounds that had the best characteristics was chosen and it was applied in muffins, that were characterized by physical, physicochemical and chromatographic analyzes. The results showed that only moisture, drying time and energy expenditure were influenced by the drying temperature ($p < 0,05$) in spent coffee grounds drying. For the desirability function, the best drying temperatures were obtained, from 56 °C for spent coffee grounds light roasted and 61 °C for spent coffee grounds of dark roasted. Caffeine, trigonelin, chlorogenic acid (5-CGA), hydroxymethylfurfural (HMF), total phenolic content, antioxidant activity (ABTS and DPPH), proteins, carbohydrates and ashes were significant ($p < 0.05$) and the concentrations found were higher in the spent coffee grounds from light roast. Lipid concentration was higher in the spent coffee grounds of dark roasted. Microbiological analyzes demonstrated that both coffee grounds were suitable for later use. Due to the best characteristics, the spent ground coffee from light roast was chosen to be applied in muffins at the concentrations of 0, 1, 16, 31, 46 and 61% (in partial substitution to wheat flour) and the compromised acceptance thresholds were determined) and rejection (LR). The obtained LAC was 1,72% and the LR was 85,82% spent coffee grounds addition. Caffeine, trigonelin, 5-CGA and total phenolic content of the muffins, increased with addition of the spent coffee grounds. The antioxidant activity (DPPH) increased until the concentration of 16% of addition and then presented stability. While for ABTS there was stability between 16% and 46% concentration and a new increase when 61% of spent coffee grounds were added. The

color showed significant differences in all studied parameters (L^* , a^* , b^* and ΔE), with a value of ΔE from 46% of spent coffee grounds addition was higher than 7, while the texture was only significant in parameters of hardness and resilience. Therefore, the application of spent coffee grounds as a food ingredient in moderate concentrations and close to the LAC is feasible, since: (i) it enriches the product, (ii) some texture characteristics are not influenced and (iii) adding 1,72% of coffee grounds (LAC), the acceptance of the muffin stimulus did not differ from acceptance of the muffin control.

Key-words: Spent coffee grounds, use of by-products, compromised acceptance threshold, hedonic rejection threshold.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de café, com cerca de 61,7 milhões de sacas anuais (OIC, 2019) e o estado do Espírito Santo está entre os quatro estados brasileiros com maior área cultivada de café arábica e é o segundo estado com maior produção total de café, atrás somente do estado de Minas Gerais (CONAB, 2017). O consumo de café no mercado mundial tem se expandido a cada ano. Em 2018, o consumo mundial foi de aproximadamente 162 milhões de sacas de 60 Kg, tendo aumento de 2,2% em relação ao ano/safra 2012/13 (OIC, 2019). Já no Brasil, segundo dados da OIC (2019), o consumo interno de café foi estimado em 21,9 milhões de sacas.

Os grãos de café comercialmente disponíveis nos mercados mundiais são basicamente os grãos das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* ou uma mistura de ambos (DANKOWSKA; DOMAGAŁA; KOWALEWSKI, 2017), que geram bebidas ricas em substâncias bioativas (MINAMISAWA; YOSHIDA; TAKAI, 2004) e fornecem um alto teor de compostos fenólicos (MANACH et al., 2004). Como característica, o *Coffea arabica* apresenta maior índice de sacarose (PERROIS et al., 2014) e possui compostos antioxidantes, como os ácidos clorogênicos, que são compostos fenólicos que propiciam efeitos benéficos à saúde (PERROIS et al., 2014). Porém, quando comparado ao *Coffea canephora* apresenta menores índices destes ácidos e de cafeína (FARAH, 2012).

Em relação à torra existem contradições sobre seus efeitos na atividade antioxidante do café. Durante a torra do café o efeito antioxidante pode ser mantido, devido aos compostos fenólicos que resistem à ação do calor, bem como à formação de compostos não fenólicos (LIN; TOTO; WERE, 2015), como as melanoidinas (SENGAR; SHARMA, 2014), através da reação de Maillard. As melanoidinas são responsáveis pelas cores castanho escuro dos caramelos, comumente usados como agentes corantes antioxidantes em formulações de panificação (SENGAR; SHARMA, 2014). Por outro lado, a reação de Maillard também pode acarretar na produção de compostos tóxicos, como o hidroximetilfurfural, que podem ser formados durante o cozimento através da caramelização dos açúcares por catálise ácida (MURKOVIC; PICHLER, 2006). Segundo Richelle, Tavazzi e Offord (2001), torras com temperaturas mais brandas possibilitam a manutenção da atividade antioxidante. Já com o aumento

da temperatura de torrefação a perda de compostos fenólicos aumenta, causando redução na atividade antioxidante do café. Já para Daglia et al. (2000), os valores de atividade antioxidante encontrados em cafés submetidos à torra clara foram mais baixos do que os encontrados em cafés sujeitos à torra escura.

A indústria de café solúvel é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos (NABAIS et al., 2008) e o café gasto, também conhecido como borra de café, possui alto teor de compostos fenólicos (BALLESTEROS et al., 2017), fibras dietéticas (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017), manose, galactose e uma fração significativa de proteínas. Além disso é o principal resíduo gerado a partir da produção de bebidas de café (MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012) e de café instantâneo, sendo que para cada 1 kg de café instantâneo produzido, são gerados cerca de 2 kg de borra de café úmida, gerando anualmente 6 milhões de toneladas em todo mundo (MUSSATTO et al., 2011c). Tal resíduo já é comumente aproveitado como biocombustível, ração para animais e biossorventes (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017). No entanto, em formulação de alimentos são encontrados poucos relatos de sua aplicação. Martinez-Saez et al. (2017) utilizaram a borra previamente seca em biscoitos. Os autores verificaram a ausência de contaminação microbiológica, bem como por ocratoxina, e também observaram ser possível a aplicação do subproduto em formulações alimentícias, gerando aumento no teor de fibras. Já Bravo et al. (2013), encontraram que extratos de borra de café obtidos a partir da extração com água possuem alta atividade antioxidante, enquanto Hudeckova et al. (2017) estudaram a produção de ácido láctico a partir da borra de café, utilizando os açúcares redutores presentes no resíduo e *Bacillus coagulans* como substrato e obtiveram concentrações razoavelmente altas de ácido láctico produzido e rendimento de 98%.

Devido à ampla utilização do café como ingrediente em preparações domésticas e na indústria e a grande preocupação dos consumidores com a saúde e com o meio ambiente, a indústria alimentícia precisa buscar por produtos mais saudáveis, ambientalmente corretos, saborosos e que gerem interesse aos consumidores (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017). É de grande importância também a aplicação de análises sensoriais para medir e analisar as respostas comportamentais dos indivíduos quanto ao alimento produzido. Neste contexto, a análise sensorial é tida como um conjunto de técnicas utilizadas para medir as respostas humanas quanto a determinado produto, minimizando possíveis fontes de confusão, como as marcas,

por exemplo. A utilização de métodos sensoriais possibilita o desenvolvimento de novos produtos, reformulações, determinações do perfil de sabor (YU; YIN; ZHOU, 2018) e também a determinação dos limiares de aceitação comprometida e de rejeição (LIMA FILHO et al., 2015).

1.1. Referências bibliográficas

BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017.

BRAVO, J.; MONENTE, C.; JUÁNIZ, I.; DE PEÑA, M. P.; CID, C. Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 610–616, 2013.

CONAB: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: café**, 2017. (Nota técnica).

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTÈ, F.; GAZZANI, G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1449–1454, maio 2000.

DANKOWSKA, A.; DOMAGAŁA, A.; KOWALEWSKI, W. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. robusta concentration in blends by means of synchronous fluorescence and UV-Vis spectroscopies. **Talanta**, v. 172, p. 215–220, set. 2017.

FARAH, A. Coffee Constituents. In: **Coffee**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012. p. 21–58.

HUDECKOVA, H.; NEUREITER, M.; OBRUCA, S.; FRUHAUF, S.; MAROVA, I. Biotechnological conversion of spent coffee grounds into lactic acid. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 12, n. 10, p. 3218–3221, 2017.

LIMA FILHO, T.; MINIM, V. P. R.; SILVA, R. DE C. DOS S. N. DA; DELLA LUCIA, S. M.; MINIM, L. A. Methodology for determination of two new sensory thresholds: Compromised acceptance threshold and rejection threshold. **Food Research International**, v. 76, p. 561–566, 2015.

LIN, C.; TOTO, C.; WERE, L. Antioxidant effectiveness of ground roasted coffee in raw ground top round beef with added sodium chloride. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 29–35, 2015.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, p. 727–747, 2004.

MARTINEZ-SAEZ, N.; GARCÍA, A. T.; PÉREZ, I. D.; REBOLLO-HERNANZ, M.; MESÍAS, M.; MORALES, F. J.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; DEL CASTILLO, M. D. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114–122, 2017.

MINAMISAWA, M.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode-array HPLC system. **Analytical**

Sciences, v. 20, n. 2, p. 325–328, 2004.

MURKOVIC, M.; PICHLER, N. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 50, n. 9, p. 842–846, 2006.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NABAIS, J. M. V.; NUNES, P.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; GARCÍA, A. M.; DÍAZ-DÍEZ, M. A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 3, p. 262–268, 2008.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC. **Produção total no ano-safra pelos países exportadores**, 2019. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/production.pdf>>. Acesso em: 09/03/19.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC. **Consumo mundial de café**, 2019. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>>. Acesso em: 09/03/19.

PERROIS, C.; STRICKLER, S. R.; MATHIEU, G.; LEPELLEY, M.; BEDON, L.; MICHAUX, S.; HUSSON, J.; MUELLER, L.; PRIVAT, I. Differential regulation of caffeine metabolism in *Coffea arabica* (Arabica) and *Coffea canephora* (Robusta). **Planta**, v. 241, n. 1, p. 179–191, 2014.

RICHELLE, M.; TAVAZZI, I.; OFFORD, E. Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, and tea) prepared per cup serving. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 7, p. 3438–3442, 2001.

SENGAR, G.; SHARMA, H. K. Food caramels: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 1686–1696, 2014.

YU, P.; YIN, M.; ZHOU, W. Design of experiments and regression modelling in food flavour and sensory analysis: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71, p. 202–215, 2018.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a composição de borras de café obtidas a partir de torras claras e escuras e verificar a aplicabilidade como ingrediente alimentício em *muffins*.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar e realizar análises físico-químicas e microbiológicas nas borras de café.
- Selecionar a melhor temperatura de secagem das borras de café com base nos principais componentes analisados (atividade antioxidante, conteúdo fenólico total, umidade, gasto energético e tempo de secagem) a partir da função desejabilidade.
- Selecionar a borra com melhores características com base nas análises de cafeína, ácido clorogênico, trigonelina, conteúdo fenólico total, atividade antioxidante e hidroximetilfurfural (HMF).
- Aplicar a borra de café selecionada em *muffins*, em substituição parcial à farinha de trigo, caracterizando-os com análises físicas, físico-químicas e cromatográficas.
- Determinar o limiar de aceitação comprometida (LAC) e o limiar de rejeição (LR) para as concentrações de borra de café adicionada nos *muffins*.
- Verificar a possibilidade de aproveitamento da borra de café como fonte de compostos fenólicos e antioxidantes em *muffins*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Origem e importância econômica do café

O café é uma planta originária do continente africano, pertencente à família *Rubiaceae* e ao gênero *Coffea*, possuindo duas espécies de maior importância econômica, o *Coffea arabica* e o *Coffea canephora* (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009). O *Coffea arabica* é originário de regiões da Etiópia, do Sudão e do Quênia, onde as altitudes situam-se em torno de 1500 a 2600 metros (CAMARGO, 1985; FERNANDES et al., 2012). Já o *Coffea canephora* foi inicialmente cultivado no Congo, em regiões com altitudes menores (DAVIS, 2006; FERNANDES et al., 2012).

Segundo dados da OIC (2019), em 2018, a produção mundial de café atingiu 168,09 milhões de sacas de 60 Kg. Destas, cerca de 105 milhões correspondem à produção de café arábica e 63 milhões à de robusta, sendo o Brasil o maior produtor, com aproximadamente 61,7 milhões de sacas.

Quanto às exportações, nos primeiros quatro meses do ano cafeeiro de 2018/2019 (outubro/2018 a janeiro/2019), cerca de 42 milhões de sacas de café foram exportadas, gerando um aumento de 6,6% em relação ao mesmo período em 2017/2018, sendo o Brasil o principal exportador com aproximadamente 14,7 milhões de sacas, seguido pelo Vietnã e pela Colômbia (OIC, 2019) e tendo a Alemanha e os EUA como os principais importadores do café brasileiro (CECAFE, 2019).

O café é a principal *commodity* alimentar em todo o mundo, e ocupa o segundo lugar entre todas as *commodities*, ficando atrás somente do petróleo (LASHERMES; ANDRADE; ETIENNE, 2008). Essa importância econômica do café é devido à bebida gerada a partir dos grãos torrados e moídos, uma das mais apreciadas no mundo. No ano cafeeiro 2017/18, o consumo mundial foi de aproximadamente 162 milhões de sacas de 60 Kg, apresentando um aumento de 2,2% em relação a 2012/13 (OIC, 2019). Já no Brasil, o consumo total foi de cerca de 22 milhões de sacas de 60 Kg (OIC, 2019).

3.2. *Coffea arabica*

O café arábica representa cerca de 80% da produção mundial e é originário das montanhas do sul da Etiópia. Dentre as variedades de café arábica, retrata-se que as originais são conhecidas como *C. arabica* var. *arabica* e *C. arabica* var. *Bourbon*. Estudos relatam que o *C. arabica* var. *arabica* foi cultivado no jardim botânico de Amsterdã e levado para o Caribe pelos franceses, e atualmente é cultivado na América do Sul, na América Central e na África Oriental, onde é conhecida como café *Nyasa*. Já o *C. arabica* var. *Bourbon*, foi inicialmente plantado pelos franceses em uma ilha do Oceano Índico, numa região conhecida como Bourbon, e posteriormente seu cultivo também foi expandido para as Américas. Relata-se que este é uma forma mutante da variedade *typica*, e que produz rendimentos mais elevados (SMITH, 1985).

Devido à grande expansão cafeeira, algumas variedades de arábica surgiram no Brasil, a partir de mutações e recombinações genéticas entre hibridações naturais e os cultivares existentes. Entre as variedades surgidas estão o Amarelo de Botucatu e o Maragogipe Vermelho, derivados da variedade *arabica* (CARVALHO, 2007), e o Bourbon Amarelo, o Bourbon Vermelho, o Mundo Novo, o Caturra Vermelho e o Caturra Amarelo derivados da variedade *Bourbon* (CARVALHO et al., 1952, CARVALHO et al., 1957; CARVALHO, 2007; KRUG et al., 1949). Além destes, uma combinação genética entre o Caturra Amarelo e o Mundo Novo deu origem ao Catuaí, um tipo de cafeeiro com boa produção, semelhante ao do Mundo novo, e com porte reduzido, semelhante ao Caturra (CARVALHO; MÔNACO, 1972; CARVALHO, 2007).

O *Coffea arabica* normalmente é cultivado em maiores altitudes, em temperaturas mais amenas e em regiões com menores índices de chuvas pesadas. Quando comparado ao *Coffea canephora* é menos exigente em relação ao conteúdo de húmus no solo e menos resistente a pragas e a doenças. Os frutos de café arábica apresentam coloração mais verde e um formato oval (SMITH, 1985). Entretanto, após a etapa de torra, a diferenciação das espécies não é mais possível de ser realizada visualmente, somente através de análises químicas e biológicas (COLZI et al., 2017; MONAKHOVA et al., 2015).

A bebida obtida a partir dos grãos de arábica apresenta características mais aromáticas, com acidez mais perceptível e é menos encorpada (WINTGENS, 2009), possuir maior índice de sacarose proporcionando maior doçura ao sabor final do café

(PERROIS et al., 2014). O *Coffea arabica* possui compostos antioxidantes, como os ácidos clorogênicos, que são compostos fenólicos que propiciam efeitos benéficos à saúde (PERROIS et al., 2014). Porém, quando comparado ao *Coffea canephora* apresenta menores índices de ácidos clorogênicos e de cafeína, o que também auxilia na propriedade de doçura dessa variedade de café (FARAH, 2012), uma vez que estes compostos contribuem para o amargor da bebida (BABOVA; OCCHIPINTI; MAFFEI, 2016; PERROIS et al., 2014).

3.3. Estrutura e processamento dos frutos de café

Os frutos do cafeeiro, também conhecidos como cereja ou baga, consistem em uma camada exterior lisa e resistente (pericarpo), com coloração verde em frutos não maduros e coloração vermelha ou amarela em frutos maduros. O pericarpo recobre toda a polpa, que normalmente é fibrosa, doce e possui coloração amarelada. Abaixo da polpa encontra-se a camada de mucilagem que é incolor, altamente hidratada e viscosa e recobre o pergaminho, um endocarpo mais fino e de cor amarelada, e o perisperma (película prateada) que recobre todo o grão de café, também chamado de endosperma (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012), como mostrado na Figura 1.

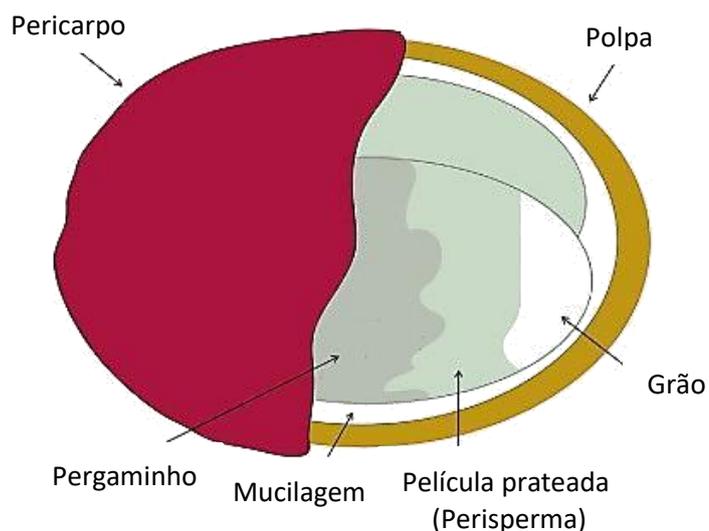


Figura 1 - Camadas do fruto de café.

Fonte: Esquivel e Jiménez (2012).

O café vendido em grande escala ou exportado é comercializado na forma de café cru, grão seco coberto ou não com o perisperma, que pode ser produzido por meio de três tipos de processamento: via seca, via semi-seca ou via úmida (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

No processamento por via seca, os frutos colhidos são espalhados em terreiros de cimento expostos ao sol e secos até que atinjam 12,5% de umidade (BRASIL, 2003) ou então submetidos à secagem em secadores. Posteriormente é realizado o descascamento para a remoção da pele, polpa, mucilagem, pergaminho e parte do perisperma (BELITZ; GROSCHE; SCHIEBERLE, 2009; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Já no processamento via úmida, inicialmente o café é despulpado e parte da mucilagem é removida. As sementes são então submetidas à processos fermentativos, realizados em tanques com grande volume de água, para a completa remoção da mucilagem (PIMENTA, 2003). Em seguida, os grãos são submetidos à secagem, até que seja alcançada a umidade adequada, e são descascados (BELITZ; GROSCHE; SCHIEBERLE, 2009). E no processamento por via semi-seca, os frutos são despulpados e a fermentação ocorre diretamente nos terreiros ou nos secadores (VILELA et al., 2010), sendo que a mucilagem pode ou não ser removida (TARZIA; SCHOLZ; PETKOWICZ, 2010).

A etapa de torrefação consiste na aplicação de calor aos grãos de café, que permanecem em movimento dentro do torrador até que atinjam o grau de torra e a cor desejada. Posteriormente, os grãos são submetidos ao resfriamento que pode ser realizado com jatos de ar frio ou através da agitação dos grãos já fora do torrador (SMITH, 1985).

Normalmente, os grãos são submetidos a torra em temperaturas que variam entre 180 – 190 °C a 220 – 230 °C, por cerca de 12 a 15 minutos. Aos 50 °C, as estruturas dos tecidos dos grãos já começam a sofrer alterações, desnaturando proteínas, aumentando a evaporação da água (BELITZ; GROSCHE; SCHIEBERLE, 2009) e ocorrendo perda de 12% da umidade dos grãos, que passam da cor verde para o castanho-amarelado. Quando a temperatura atinge a faixa dos 100 °C ocorre pirólise dos compostos orgânicos e os grãos vão sofrendo escurecimento devido ao aumento da temperatura (BELITZ; GROSCHE; SCHIEBERLE, 2009; BICHO et al., 2011a). A partir de 150 °C, dióxido e monóxido de carbono são liberados e ocorre aumento no volume dos grãos. Entre 180 – 200 °C, inicia-se a caramelização e o

rompimento do endosperma, além de rachadura dos grãos e desenvolvimento de aroma. Nessa etapa também ocorre liberação de fumaça e de sons, denominados “cracks”, que indicam o término da torra (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009; BICHO et al., 2011a; SMITH, 1985), quando o café atinge umidade de cerca de 1,5 a 3,5% (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

Na torra, o controle das condições de tempo e temperatura são importantes para que o produto final atinja as características desejadas de cor, aroma e sabor. Variando o binômio tempo/temperatura é possível obter diferentes graus de torra, que variam entre a torra clara e a torra escura. Na torra clara, os grãos ficam com a cor mais clara e a perda de massa gira em torno de 12%, enquanto na torra escura, os grãos ficam mais escuros e a perda de massa permanece em torno de 18%. Em relação ao sabor, torras mais claras produzem bebidas com acidez máxima e menos encorpada, já torras mais escuras reduzem a acidez e, até determinado ponto, melhoram o sabor, a partir do qual torna-se mais amargo (SMITH, 1985).

O grau e o tempo de torra podem influenciar significativamente na composição química dos grãos de café e também na bebida produzida (BICHO et al., 2011a). A cafeína, por exemplo, diminui ligeiramente, enquanto a trigonelina e o ácido clorogênico são mais degradados. A partir da degradação do ácido clorogênico, são gerados alguns compostos aromáticos, como compostos carbonílicos, policíclicos e ésteres que contribuem na formação de sabor, adstringência e acidez da bebida de café (BICHO et al., 2011b; CLIFFORD, 1987). A trigonelina pode ter de 50 a 80% da concentração inicial degradada na etapa de torrefação, dando origem a compostos como ácido nicotínico, piridina, 3-metil-piridina, éster metílico do ácido nicotínico e o 1-metilpiridínio como produto principal (BICHO et al., 2011b; STADLER et al., 2002), influenciando no sabor final do café (MACRAE, 1985).

Quanto à moagem, é uma etapa necessária para que os compostos presentes no café sejam suficientemente extraídos pela infusão em água tornando a bebida forte e agradável. Ela aumenta a superfície de contato entre a água e os sólidos, facilitando a transferência dos solutos para a bebida (CLARKE, 1987). A moagem pode ser definida como fina, média ou grossa, e a utilização de cada uma irá depender do método e do equipamento utilizado para a preparação da bebida de café (CLARKE, 1987).

3.4. A borra do café: características e composição química

A borra de café, também conhecida como *spent coffee grounds*, em inglês, é um resíduo fino, com alta umidade e carga orgânica, obtida através da imersão do pó de café torrado em água quente ou em vapor de água para a produção de café instantâneo (RAMALAKSHMI et al., 2009). Dos resíduos gerados durante todas as etapas de beneficiamento do café, a borra é a que ocorre em maior quantidade, cerca de 45% (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017; MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012b), sendo que para a produção de 1 kg de café solúvel, são produzidos cerca de 2 kg de borra úmida (PFLUGER, 1975), gerando anualmente 6 milhões de toneladas (MUSSATTO et al., 2011c; TOKIMOTO et al., 2005). Outra preocupação em relação a este resíduo é a alta carga de matéria orgânica, que conseqüentemente necessita de grandes quantidades de oxigênio para ser degradada. Devido a isso, o descarte adequado e a busca por novas formas de reaproveitamento são necessárias (SILVA et al., 1998).

3.4.1. Composição química da borra de café

3.4.1.1. Constituintes majoritários

Durante a torra do café ocorre o surgimento de microporos maiores na parede celular, devido a abertura da matriz celular. Essa mudança na estrutura do café faz com que ocorra um aumento real na quantidade de polissacarídeos, em especial as galactomananas, que são solúveis em água quente (NUNES; COIMBRA, 2001) e grande parte destes polissacarídeos permanecem ligados a matriz da borra após o processo de extração da bebida de café (MUSSATTO et al., 2011b; SIMÕES et al., 2013). O grau de torra também influencia na concentração das galactomananas na borra de café, sendo que quanto maior o grau de torra, maior a concentração de galactomananas (NUNES; COIMBRA, 2001; SIMÕES et al., 2013).

Em um estudo realizado por Simões et al. (2013), os grãos de café foram submetidos a torra em temperaturas de 160 e 210 °C. Posteriormente a borra foi obtida a partir da extração com água a 90 °C por 1 hora e em seguida o material foi dialisado. Na torra a 160 °C, o resíduo recuperado era composto por 44% de açúcares, sendo a galactose o açúcar principal (51%). Isso mostra que nestas condições, os arabinogalactanos foram os polissacarídeos preferencialmente extraídos. Já para a

torrefação a 220 °C, a borra obtida era composta por 21% de açúcares, sendo a manose o açúcar principal (51%), mostrando que em torras mais escuras, os galactomananos são os polissacarídeos majoritariamente extraídos.

A borra de café é rica em açúcares polimerizados em estruturas de celulose e hemicelulose, que correspondem a quase metade da composição (em peso seco) de todo material (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Simões et al. (2009) estudando os constituintes químicos e açúcares presentes na borra de café, encontraram que dentre todos os constituintes da borra de café, a hemicelulose corresponde a 36,7% e a celulose a 8,6%. Entretanto, a concentração de carboidratos pode variar devido às variedades dos grãos de café e aos processos usados nas etapas de torrefação (Tabela 1) e extração (CAMPOS-VEGA et al., 2015).

Tabela 1 - Carboidratos presentes na borra de café arábica.

Componentes	Torra a 160 °C (%)	Torra a 210 °C (%)
Celulose	n.d	n.d
Hemicelulose	n.d	n.d
Arabinose	14	8
Galactose	51	37
Manose	33	51
Glicose	2	4

n.d: Não determinado.

Fonte: Adaptado de Simões et al. (2013).

Além dos carboidratos, a borra de café contém uma quantidade significativa de proteínas (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009), variando entre 12,8 e 16,9% (MUSSATTO et al., 2011a). O conteúdo proteico é formado por diversos aminoácidos, nos quais os que se apresentam em maior quantidade são o ácido aspártico (5,10%), a treonina (4,71%), o ácido glutâmico (4,13%), a glicina (2,68%), a leucina (2,49%) e a alanina (2,34%). Quanto aos aminoácidos essenciais, esses representam cerca de 42% do total de aminoácidos na borra de café e são representados pela arginina (0,01%), histidina (0,39%), isoleucina (0,94%), leucina (2,49%), lisina (0,59%), metionina (0,26%), fenilalanina (1,18%), treonina (4,71%), tirosina (0,33%) e valina (0,69%) (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017).

Devido à grande presença de aminoácidos, a borra de café pode ser usada na formulação de produtos alimentares com efeitos benéficos a saúde. A presença da arginina, leucina e histidina auxiliam nas funções imunológicas do organismo, enquanto a cisteína e a metionina podem aumentar os níveis antioxidantes, estabilizar o DNA durante a divisão celular e reduzir os riscos de ocorrência de determinados tipos de câncer de cólon (CAMPOS-VEGA et al., 2015).

Os compostos nitrogenados presentes apresentam boa estabilidade, logo o grau de torra não interfere, ou interfere pouco, no conteúdo de proteínas do café e do resíduo (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009). Segundo Arya e Rao (2007), o café torrado apresenta valores de proteínas significativamente menores que a borra de café e este fato justifica-se pela maior concentração dos componentes não extraíveis durante a preparação do café.

Das proteínas presentes no café, apenas 33% são extraídas para a bebida no processo de preparo com água quente. A proteína residual permanece insolúvel devido à desnaturação e à associação com os arabinogalactanos da parede celular do café, que representa cerca de 92% do nitrogênio total presente nas melanoidinas (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Entretanto, o grupo amino das proteínas e aminoácidos pode reagir com açúcares redutores, quando submetidos a aquecimento, resultando na ocorrência de reação de Maillard, que consiste numa reação de escurecimento não enzimático dando origem a vários produtos, incluindo as melanoidinas (MOREIRA et al., 2012), que são produtos marrons de alto peso molecular que contém nitrogênio e pequenas quantidades de aminoácidos, principalmente o ácido glutâmico e a glicina (CAMPOS-VEGA et al., 2015).

Quanto à fração lipídica da borra de café, de acordo com Kovalcik; Obruca e Marova (2018), é composta em sua maioria por triacilgliceróis (75%), seguido de ésteres terpenos (14%) e acilgliceróis parciais (5%). A quantidade de lipídios na borra de café também sofre influência do tipo de torra no qual o café foi submetido. Cafés submetidos a torras mais escuras tendem a apresentar concentrações maiores de lipídios do que torras claras, uma vez que quanto maior o tempo e a temperatura de torra, maior é a perda dos carboidratos e de vapor de água, com isso ocorre uma maior concentração dos lipídios na matriz (LAGO, 2001; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

3.4.1.2. Cafeína, ácido clorogênico e trigonelina

A cafeína é um alcalóide derivado da purina e é o composto mais conhecido presente no café e em produtos derivados (CAMPOS-VEGA et al., 2015). É o estimulante do sistema nervoso central mais consumido e pode ser utilizado como coadjuvante em formulações farmacêuticas. Entre a população adulta saudável, o consumo moderado de cafeína (400 mg/dia) não está associado a efeitos adversos a saúde. Alguns estudos relatam que o consumo de cafeína pode melhorar o estado de alerta mental, a fadiga, a concentração e o desempenho atlético (HECKMAN; WEIL; DE MEJIA, 2010), além de ter sido associado a melhor tolerância à glicose, menor risco de diabetes tipo II (BUTT; SULTAN, 2011) e de incidência da doença de Parkinson (HIGDON; FREI, 2006). Já o consumo excessivo de cafeína tem sido associado a dores de cabeça, ansiedade, náuseas e inquietação, efeitos que também podem ser sentidos quando a ingestão de cafeína é interrompida repentinamente. No entanto, os sintomas geralmente são leves e temporários (HECKMAN; WEIL; DE MEJIA, 2010).

O teor de cafeína é maior nos grãos de café, no entanto, o resíduo gerado das preparações também contém certa quantidade, que pode variar do acordo com o método de extração e o solvente utilizado (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Andrade et al. (2012), estudaram a extração da cafeína a partir de ultrassom e soxhlet utilizando hexano, diclorometano e etanol como solventes. Em ambos os métodos de extração, o diclorometano foi o solvente com maior capacidade extratora, atingindo 38,2 µg de cafeína/mg de extrato utilizando o ultrassom e 25,9 µg de cafeína/mg de extrato utilizando o soxhlet. Já Ramalakshmi et al. (2009) utilizando água a 92 °C como solvente durante 6 horas de extração encontraram 0,5% de cafeína e Cruz et al. (2012) utilizando a borra de café provinda da produção de café expresso encontraram 452 mg de cafeína/100 g de extrato.

Os ácidos clorogênicos são uma família de ésteres formados entre o ácido quínico e alguns ácidos trans-cinâmicos, sendo o mais comum deles o ácido-5-cafeoilquínico (5-CGA) (STEFANELLO et al., 2019), que podem ser subclassificados em três grupos: os monoésteres de ácido cafeico, onde são inclusos os 5-CGA's; os diésteres e triésteres que incluem o diCQA e o triCQA; e os diésteres mistos entre o ácido cafeico e o ferrúlico, fazendo parte deste grupo os ácidos cafeoilferuloilquínicos,

encontrados principalmente no café robusta (CLIFFORD, 2000; FARAH; DONANGELO, 2006; STEFANELLO et al., 2019).

Os ácidos clorogênicos apresentam benefícios para a saúde por possuírem atividade anti-hipertensiva e antienvelhecimento e por auxiliarem na redução do risco de desenvolvimento de aterosclerose, diabetes tipo 2 e doença de Alzheimer (CRUPI et al., 2018; TAMURA et al., 2006; ZHAO; MOGHADASIAN, 2010). Também possui efeito antioxidante e alguns estudos têm ligado o ácido clorogênico a efeitos modulatórios nas células, através da ação seletiva nas vias de sinalização celular envolvidas na patogênese de doenças degenerativas (CLIFFORD et al., 2017; CRUPI et al., 2018).

A concentração dos CGA's no café varia de acordo com a variedade, com o tipo e tempo de torra, com velocidade do fluxo de ar na câmara de torrefação e de acordo com os processos sofridos os CGA's podem sofrer mudanças como isomerização, epimerização e degradação para compostos de baixo peso molecular (FARAH, 2012; PERRONE et al., 2008; STEFANELLO et al., 2019).

Já a trigonelina é um alcaloide metilado do ácido nicotínico (ARAI et al., 2015) que atua como precursor de aroma quando o café é submetido à torra, devido a formação de pirazinas, alquil-piridinas, furanos e pirróis a partir de sua degradação (DE MARIA et al., 1994). Os índices de trigonelina no café arábica são maiores, e isso, junto com a maior quantidade de sacarose, auxilia no menor amargor e melhor sabor das bebidas geradas a partir desta espécie de café (CAMPA et al., 2004; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; KY et al., 2001).

A quantidade de trigonelina nos grãos de café é influenciada pelas características genéticas, variedade, maturidade, tipo de solo, altitude (MEHARI et al., 2016) e pelo grau de torra (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000). Casal; Oliveira e Ferreira (2000) verificaram que a degradação da trigonelina é maior em torras com temperaturas acima de 200 °C e que os níveis de ácido nicotínico, quando utilizada temperatura igual a 240 °C, aumentaram mais de 500%, no café arábica, quando comparado ao grão verde. Em contrapartida, os índices de trigonelina passaram de 8,91 mg/kg no café arábica verde para 0,49 mg/kg no café arábica torrado a 240 °C, demonstrando a intensa degradação que este composto pode sofrer.

Quanto aos benefícios, a trigonelina apresenta potencial para melhorar a retenção da memória e atua contra células cancerígenas (ARAI et al., 2015), além de auxiliar na motilidade intestinal e ter efeito sobre a secreção biliar (MACRAE, 1985).

3.5. Aproveitamento da borra do café

Atualmente, a borra de café é bastante utilizada na produção de biodiesel e etanol (SENDZIKIENE et al., 2004). No entanto, alguns estudos trazem relatos de sua utilização para outros fins. Leifa, Pandey e Soccol (2001) retrataram o uso da borra e de cascas de café como substrato para crescimento do cogumelo comestível *Flammulina* sob diferentes condições de umidade e taxa de inoculação e encontraram uma maior eficiência de crescimento biológico na borra de café em relação às cascas, atingindo 78 e 56%, respectivamente, em 40 dias.

Murthy e Madhava Naidu (2012b) estudaram a eficácia da polpa de café, da casca de café cereja, da película prateada (*silverskin*) e da borra de café como fontes de carbono para a produção de xilanase durante a fermentação em estado sólido utilizando cepas de *Penicillium* sp. CFR 303. Dos substratos estudados, a casca de café cereja foi a que produziu atividade máxima da xilanase. Entretanto, a borra de café, apesar da baixa produção, se mostrou um bom substrato para o crescimento de fungos, além de constituir um recurso renovável.

Martinez-saez et al. (2017) estudaram a aplicação da borra de café instantâneo como ingrediente alimentício na produção de panificados. Os resultados mostraram que a borra é uma fonte de fibras insolúveis, aminoácidos essenciais, açúcares de baixo índice glicêmico e que apresentam segurança microbiológica. Além disso, os biscoitos produzidos apresentaram qualidade nutricional e sensorial.

Hudeckova et al. (2017) utilizaram a borra de café para a produção de ácido láctico. Inicialmente, foi feita a hidrólise da borra com uma combinação de ácido e posterior aplicação de celulase. Devido à grande concentração de açúcares redutores presentes, estes foram usados como substrato, juntamente com *Bacillus coagulans*. O principal microrganismo produtor de ácido láctico encontrado na borra foi *Lactobacillus rhamnosus*. Houve efeito inibitório na produção causado pelos compostos fenólicos do meio, e apesar disso, obteve-se uma concentração de ácido láctico produzida de 25,69 g/L e rendimento de cerca de 98%.

Azevedo (2007) utilizou a borra de café submetida a tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino e a borra de café sem nenhum tratamento para a aplicação em biscoitos (cerca de 17% de borra de café adicionada aos biscoitos em relação à farinha de trigo). O tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino foi utilizado para que ocorresse modificação das propriedades funcionais das fibras, com o objetivo de reduzir a textura arenosa e a perda de volume dos biscoitos produzidos, que normalmente ocorre quando há grandes quantidades de fibras no produto, além da clarificação da borra, uma vez que o peróxido de hidrogênio alcalino tem propriedades que podem alterar a capacidade de retenção de água e o intumescimento dos grânulos da borra, além de poder clarificante. Observou-se que a capacidade de retenção de água e a luminosidade da borra de café foi maior quando utilizado o tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino. E nos biscoitos produzidos, o diâmetro e o volume específico foram maiores e a dureza menor quando utilizada a borra de café modificada. Quanto à análise sensorial, a partir de um teste triangular, observou-se que houve diferença significativa entre os biscoitos produzidos com a borra modificada e a não modificada. Entretanto, quanto a aceitação, não houve diferença significativa entre os biscoitos. Quanto ao teor de fibras, os biscoitos adicionados de borras submetidas ao tratamento com peróxido de hidrogênio foram comparados a biscoitos comerciais e apresentaram cerca de 45% a mais de fibras.

A borra de café também foi utilizada por Sampaio et al. (2013) para a produção de um destilado. Inicialmente, foi realizada a extração dos compostos aromáticos da borra, seguido de fermentação do extrato obtido, e posterior destilação do fermentado. Foram encontrados 17 compostos voláteis presentes, tais como álcoois, ésteres e aldeídos, em concentrações com capacidade de promover características agradáveis ao destilado. O destilado foi considerado com qualidade sensorial agradável, tendo como descritores sensoriais brilho e clareza, na análise visual; café, torrado e álcool na análise olfativa; e amargo, pungente e adstringente, na análise gustativa.

3.6. Referências bibliográficas

ANDRADE, K. S.; GONC, R. T.; MARASCHIN, M.; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks : Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544–552, 2012.

ARAI, K.; TERASHIMA, H.; AIZAWA, S.; TAGA, A.; YAMAMOTO, A.; TSUTSUMIUCHI, K.; KODAMA, S. Simultaneous determination of trigonelline, caffeine, chlorogenic acid and their related compounds in instant coffee samples by HPLC using an acidic mobile phase containing octanesulfonate. **Analytical Sciences**, v. 31, n. 8, p. 831–835, 2015.

ARYA, M.; RAO, L. J. M. An impression of coffee carbohydrates. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 1, p. 51–67, 2007.

AZEVEDO, A. S. B. **Caracterização e aplicação de fibra de borra de café modificada por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino**. 2007. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

BABOVA, O.; OCCHIPINTI, A.; MAFFEI, M. E. Chemical partitioning and antioxidant capacity of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*) of different geographical origin. **Phytochemistry**, v. 123, p. 33–39, 2016.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Coffee, Tea, Cocoa. In: BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. (Eds.). **Food Chemistry**. 4. ed. Berlin: Springer, 2009. p. 938–985.

BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; DE ALVARENGA, N. B.; LIDON, F. C. Identification of nutritional descriptors of roasting intensity in beverages of Arabica and Robusta coffee beans. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, 2011a.

BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; LIDON, F. C. Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 233, n. 2, p. 303–311, 2011b.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 11 de janeiro de 2000. **Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru**. Brasília, DF, 2003.

BUTT, M. S.; SULTAN, M. T. Coffee and its consumption: Benefits and risks. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 4, p. 363–373, 2011.

CAMARGO, A. P. Florescimento e frutificação de café Arábica nas diferentes regiões cafeeiras do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 7, p. 831–839, 1985.

CAMPA, C.; BALLESTER, J. F.; DOULBEAU, S.; DUSSERT, S.; HAMON, S.;

NOIROT, M. Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. **Food Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 39–43, 2004.

CAMPOS-VEGA, R.; LOARCA-PI, G.; VERGARA-CASTA, H. A.; DAVE OOMAH, B. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 24–36, 2015.

CARVALHO, A. **Histórico do desenvolvimento do cultivo de café no Brasil**. Instituto agrônomo (IAC). Campinas, p. 8. 2007.

CARVALHO, A.; ANTUNES FILHO, H.; MENDES, J. E. T.; LAZZARINI, W.; REIS, A. J.; ALOISI SOBRINHO, J.; MORAES, M. V.; NOGUEIRA, P. K.; ROCHA, T. R. Melhoria do cafeeiro: XIII. Café Bourbon Amarelo. **Bragantia**, Campinas, 16:411-454, 1957.

CARVALHO, A.; KRUG, C. A.; MENDES, J. E. T.; ANTUNES FILHO, H.; MORAES, H.; ALOISI SOBRINHO, J.; MORAES, M. V.; ROCHA, T. R. Melhoria do cafeeiro: IV. Café Mundo Novo. **Bragantia**, Campinas, 12:97-129, 1952.

CARVALHO, A.; MONACO, L. C. Transferência do fator caturra para o cultivar Mundo Novo de *Coffea arabica*. **Bragantia**, Campinas, 31:379-399, 1972.

CASAL, S.; OLIVEIRA, B. M.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 481–485, 2000.

CECAFE – Conselhos dos exportadores de café do Brasil. **Relatório mensal – Janeiro de 2019**, 2019. Disponível em: <http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/informe_estatistico/CECAFE-Relatorio-Mensal-JANEIRO-2019.pdf>. Acesso em: 21/03/2019.

CLARKE, R. J. Roasting and grinding. In: CLARKE R. J., MACRAE R. (eds.). **Coffee II: Technology**. London & New York: Elsevier Applied Science Publishers Co., Ltd, 1987. P.73–106

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1033–1043, 2000.

CLIFFORD, M. N.; JAGANATH, I. B.; LUDWIG, I. A.; CROZIER, A. Chlorogenic acids and the acyl-quinic acids: Discovery, biosynthesis, bioavailability and bioactivity. **Natural Product Reports**, v. 34, n. 12, p. 1391–1421, 2017.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee products. In: CLIFFORD, M. N.; WILSON, K. C. **Coffee, botany, biochemistry and production of beans and beverage**. Croom Helm & Methuen Inc, New York, 1987. p 305–374.

COLZI, I.; TAITI, C.; MARONE, E.; MAGNELLI, S.; GONNELLI, C.; MANCUSO, S. Covering the different steps of the coffee processing: Can headspace VOC emissions be exploited to successfully distinguish between Arabica and Robusta? **Food Chemistry**, v. 237, p. 257–263, 2017.

CRUPI, P.; BLEVE, G.; TUFARIELLO, M.; CORBO, F.; CLODOVEO, M. L.; TARRICONE, L. Comprehensive identification and quantification of chlorogenic acids in sweet cherry by tandem mass spectrometry techniques. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 73, n. March, p. 103–111, 2018.

CRUZ, R.; CARDOSO, M. M.; FERNANDES, L.; OLIVEIRA, M.; MENDES, E.; BAPTISTA, P.; MORAIS, S.; CASAL, S. Espresso coffee residues: A valuable source of unextracted compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 32, p. 7777–7784, 2012.

DAVIS, A. P.; GOVAERTS, R.; BRIDSON, D. M.; STOFFELEN, P. An annotated taxonomic conspectus of the genus *Coffea* (Rubiaceae). **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 152, n. 4, p. 465-512, 2006.

DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A.; WERNECK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 141–145, 1994.

EMBRAPA - Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Café é a segunda bebida mais consumida no Brasil**, 2015. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2574254/cafe-e-a-segunda-bebida-mais-consumida-no-brasil/> >. Acesso em: 24 Abril 2018.

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

FARAH, A. Coffee Constituents. In: **Coffee**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012. p. 21–58.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 23–36, 2006.

FERNANDES, A. L. T.; PARTELLI, F. L.; BONOMO, R.; GOLYNSKI, A. A moderna cafeicultura dos cerrados brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 2012.

HECKMAN, M. A.; WEIL, J.; DE MEJIA, E. G. Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in foods: A comprehensive review on consumption, functionality, safety, and regulatory matters. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. 77–87, 2010.

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

HUDECKOVA, H.; NEUREITER, M.; OBRUCA, S.; FRUHAUF, S.; MAROVA, I. Biotechnological conversion of spent coffee grounds into lactic acid. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 12, n. 10, p. 3218–3221, 2017.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104–119, 2018.

KRUG, C.A. Genética de *Coffea*: plano de estudos em execução no Departamento de Genética do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, **Instituto Agrônômico**, 1936. 39p. (Boletim técnico).

KY, C. L.; LOUARN, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *coffee arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, v. 75, p. 223–230, 2001.

LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de café. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, p. 319–340, 2001.

LASHERMES, P.; ANDRADE, A. C.; ETIENNE, H. Genomics of coffee, one of the world's largest traded commodities. In: MOORE, P. H.; MING, R. (Eds.). **Genomics of tropical crop plants**. 1ª ed. New York: Springer-Verlag New York, 2008. p. 203–204.

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

MACRAE, R. Nitrogenous components. In: CLARKE R. J., MACRAE, R. (eds) **Coffee I: Chemistry**. London & New York: Elsevier Applied Science Publishers Co., Ltd, 1985. P. 15–152

MARTINEZ-SAEZ, N.; GARCÍA, A. T.; PÉREZ, I. D.; REBOLLO-HERNANZ, M.; MESÍAS, M.; MORALES, F. J.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; DEL CASTILLO, M. D. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114–122, 2017.

MEHARI, B.; REDI-ABSHIRO, M.; CHANDRAVANSI, B. S.; ATLABACHEW, M.; COMBRINCK, S.; MCCRINDLE, R. Simultaneous determination of alkaloids in green coffee beans from Ethiopia: Chemometric evaluation of geographical origin. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 6, p. 1627–1637, 24 jun. 2016.

MONAKHOVA, Y. B.; RUGE, W.; KUBALLA, T.; ILSE, M.; WINKELMANN, O.; DIEHL, B.; THOMAS, F.; LACHENMEIER, D. W. Rapid approach to identify the presence of Arabica and Robusta species in coffee using 1H NMR spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 182, p. 178–184, 2015.

MOREIRA, A. S. P.; NUNES, F. M.; DOMINGUES, M. R.; COIMBRA, M. A. Coffee melanoidins: structures, mechanisms of formation and potential health impacts. **Food & Function**, v. 3, n. 9, p. 903, 2012.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45 – 58, 2012a.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Production and Application of Xylanase from *Penicillium* sp. Utilizing Coffee By-products. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 2, p. 657–664, 26 fev. 2012b.

MUSSATTO, S. I.; BALLESTEROS, L. F.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, 2011a.

MUSSATTO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 368–374, 2011b.

MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011c.

NUNES, F. M.; COIMBRA, M. A. Chemical characterization of the high molecular weight material extracted with hot water from green and roasted arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1773–1782, 2001.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC. **Produção total no ano-safra pelos países exportadores**, 2019. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/trade_statistics.asp>. Acesso em: 09/03/19.

PERROIS, C.; STRICKLER, S. R.; MATHIEU, G.; LEPELLEY, M.; BEDON, L.; MICHAUX, S.; HUSSON, J.; MUELLER, L.; PRIVAT, I. Differential regulation of caffeine metabolism in *Coffea arabica* (Arabica) and *Coffea canephora* (Robusta). **Planta**, v. 241, n. 1, p. 179–191, 2014.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 859–867, 2008.

PFLUGER, R. A. Soluble coffee processing. In: Mantell, C. L. (Ed.), **Solid wastes: origin, collection, processing, and disposal**. New York: Wiley, 1975.

PIMENTA, C. J. **Qualidade de café**. Lavras: UFLA, 2003. p. 77-160.

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

SAMPAIO, A.; DRAGONE, G.; VILANOVA, M.; OLIVEIRA, J. M.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee ground. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 557–563, 2013.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KITRYS, S. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 12, p. 831–836, dez. 2004.

SILVA, M. A.; NEBRA, S. A.; SILVA, M. J. M.; SANCHEZ, C. G. The use of biomass residues in the Brazilian soluble coffee industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 5–6, n. 14, p. 457–467, 1998.

SIMÕES, J.; MADUREIRA, P.; NUNES, F. M.; DOMINGUES, M. DO R.; VILANOVA, M.; COIMBRA, M. A. Immunostimulatory properties of coffee mannans. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 53, n. 8, p. 1036–1043, 2009.

SIMÕES, J.; NUNES, F. M.; DOMINGUES, M. R.; COIMBRA, M. A. Extractability and structure of spent coffee ground polysaccharides by roasting pre-treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 1, p. 81–89, 2013.

SMITH, A. W. Introduction. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee I: Chemistry**. London e New York: Elsevier Applied Science Publishers Co., Ltd, 1985. p. 23 – 26.

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

STADLER, R. H.; VARGA, N.; HAU, J.; ARCE VERA, F.; WELTI, D. H. Alkylpyridiniums. 1. Formation in model systems via thermal degradation of trigonelline. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1192–1199, 2002.

STEFANELLO, N.; SPANEVELLO, R. M.; PASSAMONTI, S.; PORCIÚNCULA, L.; BONAN, C. D.; OLABIYI, A. A.; TEIXEIRA DA ROCHA, J. B.; ASSMANN, C. E.; MORSCH, V. M.; SCHETINGER, M. R. C. Coffee, caffeine, chlorogenic acid, and the purinergic system. **Food and Chemical Toxicology**, v. 123, p. 298–313, 2019.

TAMURA, H.; AKIOKA, T.; UENO, K.; CHUJYO, T.; OKAZAKI, K.; KING, P. J.; ROBINSON, W. E. Anti-human immunodeficiency virus activity of 3,4,5-tricaffeoylquinic acid in cultured cells of lettuce leaves. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 50, n. 4–5, p. 396–400, 1 abr. 2006.

TARZIA, A.; SCHOLZ, M. B. DOS S.; PETKOWICZ, C. L. DE O. Influence of the postharvest processing method on polysaccharides and coffee beverages. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, p. 2167–2175, 2010.

TOKIMOTO, T.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; AKUTAGAWA, J.; TANADA, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 56–61, jan. 2005.

VILELA, D. M.; PEREIRA, G. V. DE M.; SILVA, C. F.; BATISTA, L. R.; SCHWAN, R. F. Molecular ecology and polyphasic characterization of the microbiota associated with semi-dry processed coffee (*Coffea arabica* L.). **Food Microbiology**, v. 27, n. 8, p. 1128–1135, dez. 2010.

WINTGENS, J. N. **Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production**. WILEY-VCH. 2 ed. Weinheim, Switzerland, 2009. p. 983.

ZHAO, Z.; MOGHADASIAN, M. H. Bioavailability of hydroxycinnamates: A brief review of in vivo and in vitro studies. **Phytochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 133–145, 2010.

4. CAPÍTULO I: ESTUDO DA CINÉTICA E TEMPERATURAS DE SECAGEM DE BORRAS DE CAFÉ (*Coffea arabica*) OBTIDAS A PARTIR DE TORRAS CLARA E ESCURA

4.1. Resumo

A borra de café é o principal subproduto gerado a partir da fabricação de café solúvel e da preparação de bebidas de café, gerando grandes quantidades de resíduos. Possui propriedades antioxidantes e quando aplicadas em produtos alimentícios, podem trazer benefícios ao consumidor. A secagem é um processo que auxilia na redução da umidade, diminuindo as reações de deterioração do produto, sejam elas microbianas ou enzimáticas, aumentando a vida útil do alimento. Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi estudar a cinética de secagem de borras de café oriundas de grãos submetidos a torras clara e escura e avaliar o efeito da temperatura sobre os compostos fenólicos, a atividade antioxidante, o tempo de secagem, o gasto energético e a umidade da borra de café, e selecionar, por meio da função desejabilidade, a melhor temperatura de secagem para cada borra de café. Na cinética, foram ajustados modelos de Page, Henderson e Pabis (H&P), Lewis e Midilli e os resultados de umidade foram obtidos pela secagem em estufa a 105 °C. Observou-se que os modelos de Midilli e Page foram os que apresentaram melhor ajuste aos dados da cinética, que a razão de umidade decai mais acentuadamente no início da secagem e que em temperaturas mais elevadas o tempo de secagem das borras foi menor. Os parâmetros de umidade, gasto energético e tempo de secagem, que foram significativos ($p < 0,05$) com a variação da temperatura de secagem foram submetidos à análise de regressão e ajuste de modelos matemáticos. As temperaturas de secagem não interferiram nos compostos fenólicos e na atividade antioxidante ($p > 0,05$). Mediante à escolha dos melhores modelos para os parâmetros significativos, foi realizada a análise de desejabilidade, otimizando simultaneamente todas as variáveis respostas significativas, e por meio dela, encontradas as temperaturas de secagem de 56 °C para a borra clara e de 61 °C para a borra escura.

Palavras-chave: Cinética de secagem; borra de café; aproveitamento de subprodutos.

4.2. Introdução

O processo de secagem é uma das operações unitárias mais importantes para a fabricação de alimentos, pois reduz a umidade dos produtos em níveis que inibem reações de deterioração, sejam elas microbianas ou enzimáticas, melhorando a estabilidade do alimento (SABAREZ, 2017). Além disso, possibilita minimizar os custos de armazenamento, embalagem e transporte desses produtos (GÓMEZ-DE LA CRUZ et al., 2015). Na maioria dos casos, a secagem é um processo que consome muita energia, e que pode provocar alterações significativas nos atributos de qualidade do produto devido à exposição a longos períodos e/ou altas temperaturas. Desse modo, é de extrema importância determinar as condições ótimas de secagem. Para isso, podem ser empregadas abordagens de modelagem matemática, como estudo da cinética de secagem, para estimar os melhores tempos e temperaturas de secagem, de forma a melhorar a eficiência do processo, minimizando o consumo de energia e o custo da secagem (MALLEN; NAJDANOVIC-VISAK, 2018; SABAREZ, 2017).

A torrefação é responsável pelo desenvolvimento da cor, do sabor e do aroma característicos do café, influenciando a qualidade final da bebida. Durante esse processo, ocorrem várias mudanças físicas e químicas nos grãos, como consequência das reações de Maillard e degradação de Strecker, que envolvem carboidratos, proteínas e outras classes de compostos. Várias substâncias são formadas ou eliminadas ao longo das reações, e alguns produtos dessas reações podem apresentar efeito benéfico à saúde, como as melanoidinas, enquanto outros podem apresentar efeito nocivo, como é o caso da acrilamida, furano e hidroximetilfurfural (FARAH, 2012; MARTINEZ-SAEZ et al., 2017; TAMANNA; MAHMOOD, 2015; TFOUNI et al., 2012). O grau de torrefação é principalmente classificado pela cor, variando de torras muito claras a muito escuras. As quantidades de perda de matéria seca, cafeína, ácidos clorogênicos e compostos voláteis também podem servir como indicadores para o grau de torrefação (LEE; KIM; LEE, 2017).

A borra de café é o principal subproduto gerado a partir da fabricação de café solúvel e da preparação de bebidas de café, sendo produzida em toneladas por indústrias, cafeterias e por consumidores, em nível doméstico (BRAVO et al., 2013). Conforme Martinez-Saez et al. (2017), cada quilo de café instantâneo produzido gera

cerca de 2 quilos de borra úmida, com uma geração anual de aproximadamente 6 milhões de toneladas no mundo todo. Várias são as aplicações descritas para a borra de café, além de serem utilizados como fertilizantes, biocombustível e no preparo de ração animal, estudos demonstraram que esse subproduto pode ser uma importante fonte de fibra alimentar e possui propriedades antioxidantes, apresentando alto conteúdo de compostos fenólicos, permitindo a sua aplicação em outras áreas, como um aditivo alimentar (BALLESTEROS et al., 2017; BRAVO et al., 2013; MARTINEZ-SAEZ et al., 2017; MUSSATTO et al., 2011a).

4.3. Objetivos

4.3.1. Objetivo geral

Realizar a cinética de secagem e obter as melhores temperaturas para secagem das borras de café submetidas a torra clara e escura.

4.3.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da temperatura sobre a cinética de secagem, sobre as características físico-químicas e atividade antioxidante de cada borra de café e sobre o tempo de secagem e o gasto energético.
- Ajustar modelos matemáticos para descrever a cinética de secagem das borras de café em cada temperatura de secagem.
- Ajustar modelos matemáticos para descrever o comportamento dos parâmetros significativos.
- Escolher a melhor temperatura de secagem para dar continuidade à pesquisa.

4.4. Material e métodos

Foram utilizados grãos de café da variedade *Coffea arabica* var. Catuaí IAC 44 adquiridos na região de Córrego Empossado, Caparaó – MG. A propriedade está localizada a uma altitude de 1153 m e sob coordenadas geográficas de 20°33'6.59"S / 41°52'25.09"O. Os grãos foram colhidos em 10 de julho de 2017, são pertencentes à safra 2016/2017, identificados como tipo natural, classificados como bebida dura e com catação de 30%.

Os grãos de café cru foram submetidos à torra clara e escura, em torrador Atila Gold Plus (Brasil) com capacidade para 10 kg. Em ambas as torras a temperatura de entrada no torrador foi de 170 °C. Para a torra clara, a temperatura de saída do torrador foi de 190 °C e o fim da torra ocorreu 1,5 minutos após o primeiro “*crack*”. Para a torra escura, a temperatura de saída do torrador foi de 216 °C e o fim da torra ocorreu 2,5 minutos após o primeiro “*crack*”. Posteriormente, os grãos foram moídos em moinho de facas tipo Willy (Solab, Brasil).

4.4.1. Obtenção da borra de café

A borra de café foi obtida de acordo com a metodologia de Bravo et al. (2013), com modificações, como mostrado na Figura 2.

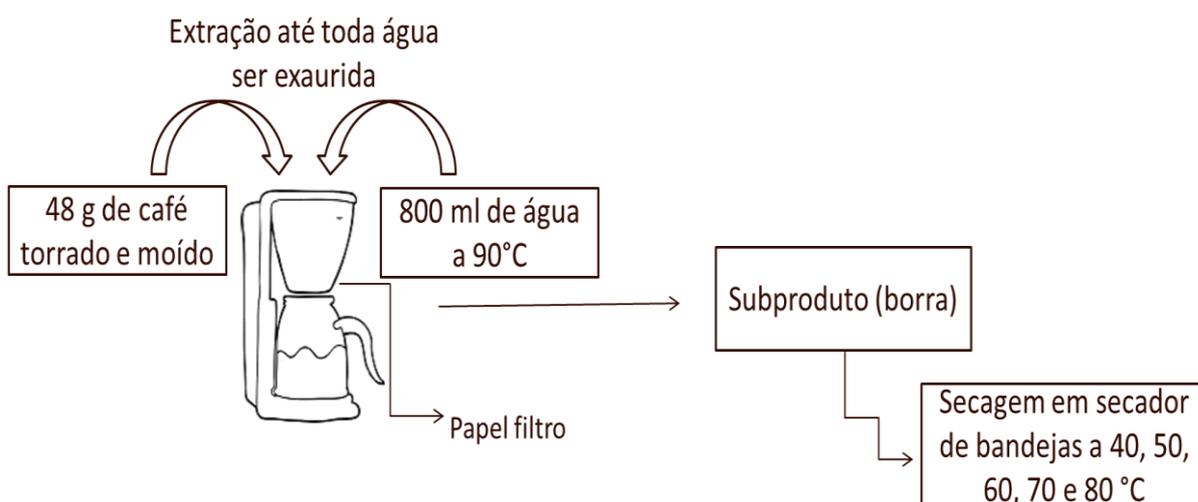


Figura 2 - Obtenção da borra de café.

Fonte: A autora.

4.4.2. Estudo da cinética de secagem das borras de café

Para o estudo da cinética de secagem, as bandejas contendo as borras de café

a serem secas foram pesadas em intervalos de 15 minutos na primeira hora, de 30 minutos na segunda e na terceira hora e a cada 60 minutos nas horas seguintes, até atingir massa constante (ARAÚJO et al., 2017).

Para cada temperatura foi determinada uma razão de umidade, que pode ser expressa em função da umidade ou em função das massas do produto submetido à secagem (ARAÚJO et al., 2017), de acordo com a Equação 1:

$$RU = (X_t - X_e)/(X_0 - X_e) = (M_t - M_e)/(M_0 - M_e) \quad (1)$$

Onde: X_t e M_t são os valores da umidade ou da massa no tempo t após o início da secagem; X_e e M_e são os valores de umidade ou a massa de equilíbrio; X_0 e M_0 são os valores de umidade ou massa iniciais, antes de serem submetidas à secagem.

Após a obtenção dos dados da razão de umidade de cada temperatura de secagem e em cada tipo de borra (clara e escura), foi realizado o ajuste dos modelos de Page (Equação 2), Henderson & Pabis (Equação 3), Lewis (Equação 4) e Midilli (Equação 5), com auxílio do programa Sigma Plot 11.0, e posteriormente escolhido o modelo que melhor se ajustou aos dados.

$$RU = \exp^{-kx^n} \quad (2)$$

$$RU = a * \exp^{-kx} \quad (3)$$

$$RU = \exp^{-kx} \quad (4)$$

$$RU = a * \exp^{-kx^n} + b * x \quad (5)$$

Onde a , n e k são os parâmetros dos modelos ajustados e x é o tempo, em horas.

4.4.3. Umidade

A determinação da umidade foi realizada em estufa a 105 °C até peso constante (IAL, 2008).

4.4.4. Gasto energético do processo de secagem

O gasto energético foi obtido por um wattímetro digital, conectado ao secador, nos mesmos intervalos do tempo de pesagem das bandejas. Os dados foram expressos em Watt-hora (Wh).

4.4.5. Preparo dos extratos das borras de café secas

O preparo dos extratos das borras já secas foi realizado de acordo com Bravo et al. (2013), como mostrado na Figura 3.

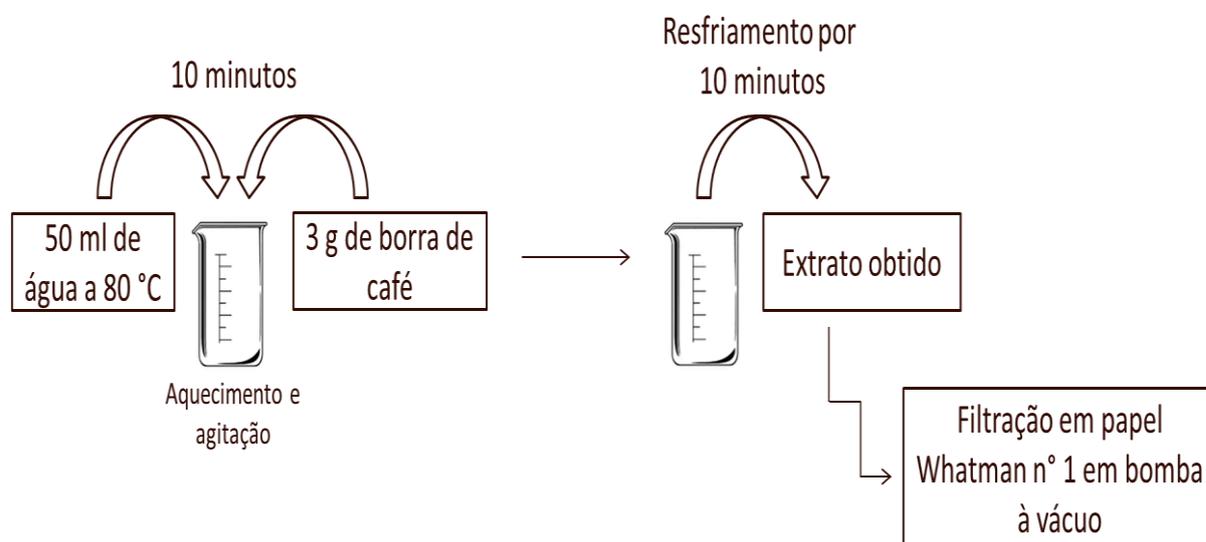


Figura 3 - Esquema de obtenção dos extratos das borras de café para análises de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.

Fonte: A autora.

4.4.6. Conteúdo fenólico total

O conteúdo fenólico total foi determinado utilizando o ensaio com reagente Folin-Ciocalteu. Os extratos das borras de café (item 4.4.5) foram diluídos em água destilada (1:10 v/v). Em seguida, uma alíquota de 0,6 mL de cada extrato foi misturada com 3,0 mL de reagente Folin-Ciocalteu diluído (1:10 v/v). Após 3 minutos de repouso no escuro, foram adicionados 2,4 mL de uma solução saturada de Na_2CO_3 . A absorbância foi lida a 760 nm em um espectrofotômetro (Termo Fisher Scientific, EVO300 PC, EUA) após 1 hora (SINGLETON; ROSSI, 1965). O conteúdo fenólico total foi determinado usando uma curva padrão de ácido gálico (0 - 150 mg/L). Os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico por grama de amostra.

4.4.7. Atividade antioxidante (ABTS)

A atividade anti radicais livres dos extratos das borras de café foi medida utilizando o método de ensaio do radical ABTS^+ (2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-

sulfônico)) (RE et al., 1999). Para a formação do radical ABTS⁺, uma solução aquosa 7 mM de ABTS foi adicionada a uma solução de persulfato de potássio a 2,45 mM. A mistura foi mantida no escuro à temperatura ambiente durante 16 horas. A absorbância da mistura foi então ajustada para 0,700 (± 0,02) no comprimento de onda de 734 nm com etanol 80%. A solução de radical ABTS⁺ (3,5 mL) foi adicionada a 0,5 mL de extrato (item 4.4.5), diluído na proporção de 0,1:10. Após a mistura reagir por 6 minutos, mediu-se a absorbância a 734 nm. O Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico) foi utilizado como padrão antioxidante (0 - 150 mg/L) e os resultados foram expressos em equivalentes de Trolox (µmol Trolox/g).

4.4.8. Análises estatísticas

Na secagem da borra, bem como nas análises de conteúdo fenólico total, atividade antioxidante, umidade, gasto energético e tempo de secagem, utilizou-se um delineamento inteiramente casualizado com um fator quantitativo (temperatura), em cinco níveis (40, 50, 60, 70 e 80 °C) e três repetições, totalizando 15 unidades experimentais, para cada tipo de borra obtida, a clara e a escura. Os dados encontrados foram submetidos à análise de variância e posterior análise de regressão, com auxílio dos programas Statistica, versão 7.0, e SigmaPlot, versão 11.0, respectivamente, ao nível de 5% de significância.

4.4.8.1. Otimização simultânea das variáveis respostas – Função desejabilidade

Para a escolha da melhor temperatura de secagem das borras de café, foi utilizada a função desejabilidade, com o intuito de otimizar simultaneamente todas as variáveis respostas, de acordo com metodologia de Derringer e Suich (1980).

Cada variável resposta, y_i , foi convertida em uma função desejabilidade individual, d_i , dentro do intervalo $0 \leq d_i \leq 1$, usando a Equação 6 para as variáveis respostas atividade antioxidante (ABTS) e compostos fenólicos totais, que se desejava maximizar. A Equação 7 foi usada para as variáveis respostas umidade, gasto energético e tempo de secagem, que se desejava minimizar:

$$d_i = \begin{cases} 0 & y_i < L_i \\ \left(\frac{y_i - L_i}{T_i - L_i}\right)^r & L_i \leq y_i \leq T_i \\ 1 & y_i > T_i \end{cases} \quad (6)$$

$$d_i = \begin{cases} 1 & y_i < T_i \\ \left(\frac{U_i - y_i}{U_i - T_i}\right)^r & T_i \leq y_i \leq U_i \\ 0 & y_i > U_i \end{cases} \quad (7)$$

Em que T_i , L_i ou U_i representam, respectivamente, o valor alvo e o valor mínimo ou máximo para a i -ésima variável resposta. O valor alvo (T_i) foi tido como o menor valor encontrado para cada variável resposta que se desejou minimizar e como o maior valor encontrado para as variáveis respostas que desejou-se maximizar. O valor mínimo (L_i), foi tido como o menor valor encontrado para as variáveis respostas a serem maximizadas e o valor máximo (U_i), foi tido como o maior valor encontrado para as variáveis respostas que seriam minimizadas.

A partir dos valores das desejabilidades individuais, o valor da desejabilidade global, D , foi calculado pela Equação 8:

$$D = (\prod_{i=1}^N d_i)^{1/N} \quad (8)$$

Em que N é o número de variáveis respostas envolvidas nos cálculos da desejabilidade global.

4.5. Resultados e discussão

As amostras de borra de café foram secas até o equilíbrio e posteriormente foram realizados os cálculos da razão de umidade para cada condição de secagem e os ajustes dos modelos matemáticos. Na Tabela 2 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação ajustados (R^2 adj) e os valores do erro padrão para cada modelo considerado no presente estudo, realizando uma análise conjunta dos dois parâmetros. O melhor ajuste do modelo é aquele em que o valor de R^2 ajustado se aproxima de 1 e o valor do erro padrão se aproxima de zero.

Todos os modelos utilizados para descrever o processo de secagem das borras de café apresentaram valores elevados de R^2 ajustado e valores baixos para o erro padrão, indicando que tiveram um bom ajuste aos dados. Entretanto, numa comparação entre os modelos, levando-se em consideração os valores de R^2 ajustado e do erro padrão, observa-se que o modelo de Midilli apresentou melhor ajuste para as temperaturas de secagem de 70, 60, 50 e 40 °C nas borras de torra clara, e para as temperaturas de 60, 50 e 40 °C para as borras de torra escura. O modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados somente na temperatura de 80 °C, em ambos os tipos de torra, e na temperatura de 70 °C para a borra de torra escura. Esse comportamento também pode ser observado nos gráficos apresentados nas Figuras 4 e 5.

Tabela 2 - Modelos ajustados, coeficiente de determinação ajustado (R^2 adj) e erro padrão para cada temperatura de secagem da borra de café.

Temperatura	Modelos	Torra clara		Torra escura	
		R^2_{Adj}	Erro padrão	R^2_{Adj}	Erro padrão
80 °C	Page	0,9969	0,0213	0,9983	0,0151
	Henderson & Pabis	0,9719	0,0641	0,9832	0,0480
	Lewis	0,9647	0,0586	0,9829	0,0484
	Midilli	0,9967	0,0220	0,9978	0,0175
	Page	0,9946	0,0274	0,9977	0,0194
70 °C	Henderson & Pabis	0,9782	0,0550	0,9722	0,0639
	Lewis	0,9783	0,0549	0,9694	0,0671
	Midilli	0,9947	0,0270	0,9974	0,0196
	Page	0,9969	0,0208	0,9968	0,0210
60 °C	Henderson & Pabis	0,9786	0,0548	0,9824	0,0492
	Lewis	0,9757	0,0583	0,9807	0,0515
	Midilli	0,9978	0,0177	0,9972	0,0197
	Page	0,9962	0,0226	0,9946	0,0268
50 °C	Henderson & Pabis	0,9845	0,0454	0,9832	0,0472
	Lewis	0,9828	0,0479	0,9820	0,0488
	Midilli	0,9971	0,0197	0,9960	0,0230
	Page	0,9961	0,0229	0,9958	0,0240
40 °C	Henderson & Pabis	0,9889	0,0384	0,9850	0,0452
	Lewis	0,9879	0,0402	0,9833	0,0476
	Midilli	0,9980	0,0164	0,9977	0,0177
	Page	0,9961	0,0229	0,9958	0,0240

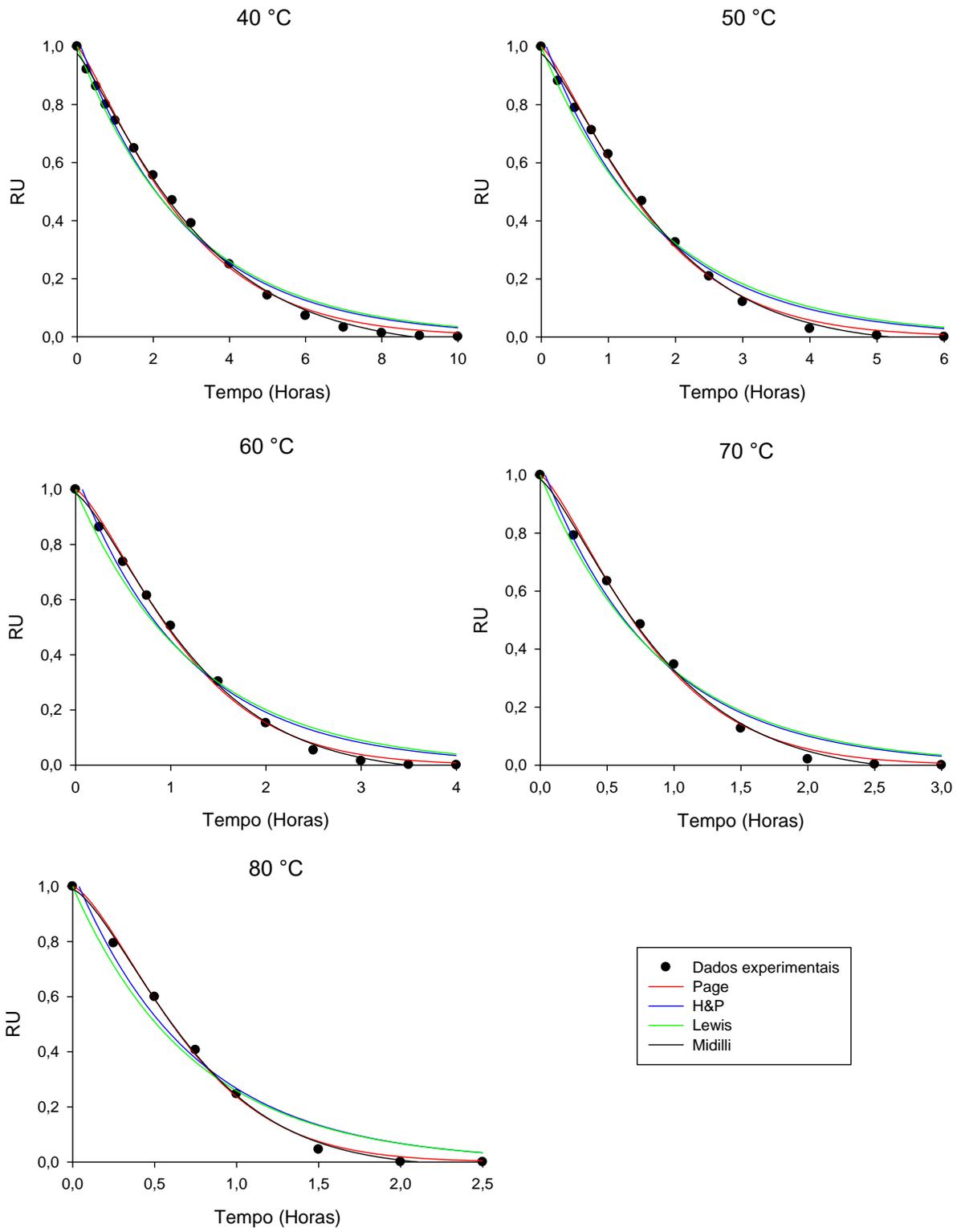


Figura 4 - Razões de umidade (RU) em relação ao tempo de secagem de borras de café oriundas de grãos submetidos à torra clara.

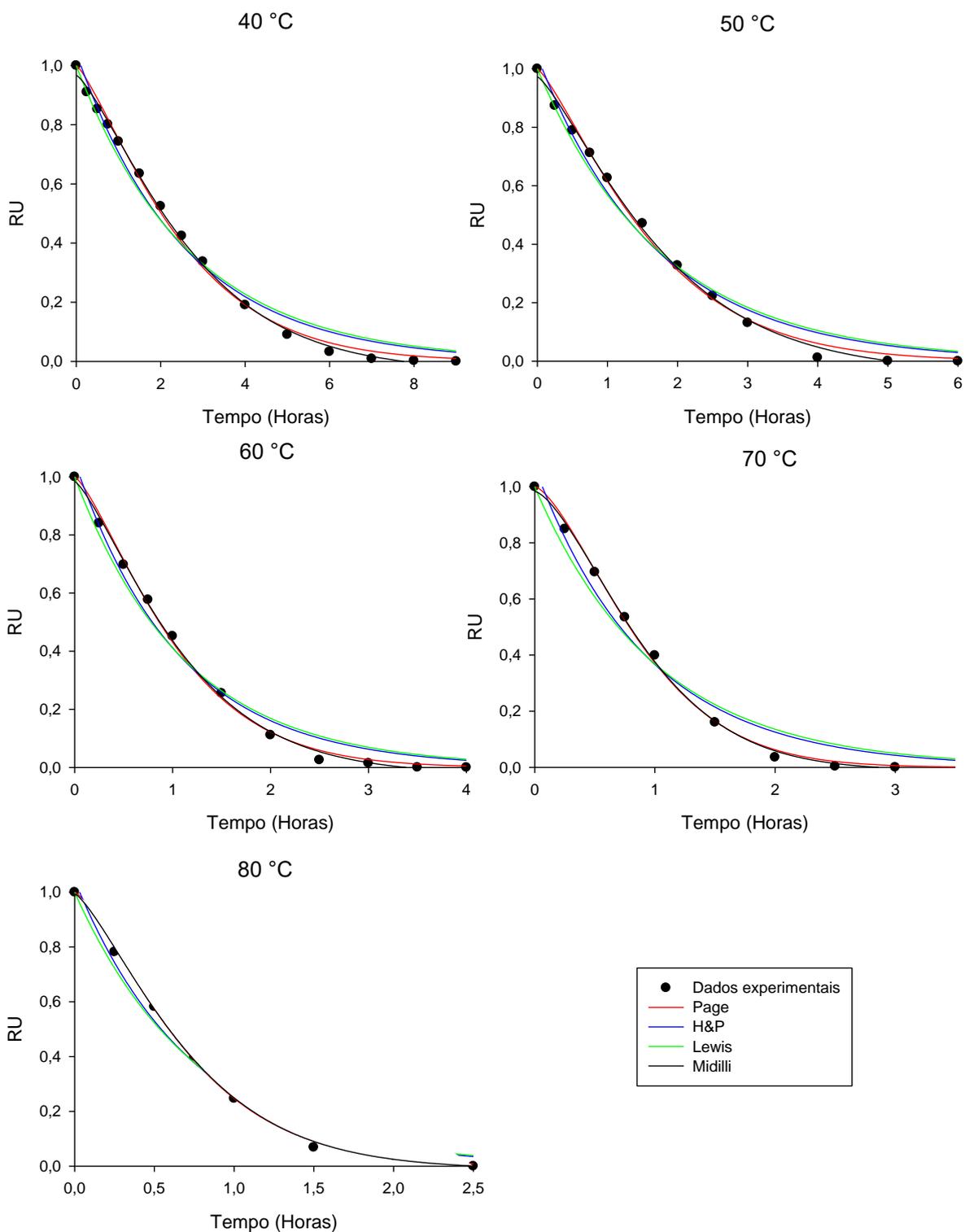


Figura 5 - Razões de umidade (RU) em relação ao tempo de secagem de borras de café oriundas de grãos submetidos à torra escura.

Em relação à umidade das borras de café, houve diferença significativa entre as temperaturas de secagem, tanto para a torra clara quanto para a torra escura, e

então foram ajustados modelos de regressão para o parâmetro umidade (Figura 6).

Observou-se que em temperaturas mais elevadas, além do tempo de secagem ser menor, o valor de umidade final das borras de café também foi menor. Para as borras submetidos à secagem a 80 °C, obteve-se valores de umidade de 0,66% para torra clara e 1,05% para torra escura, enquanto na temperatura de 40 °C, os valores de umidade final foram de 7,85% e 6,19% para as borras de torra clara e escura, respectivamente.

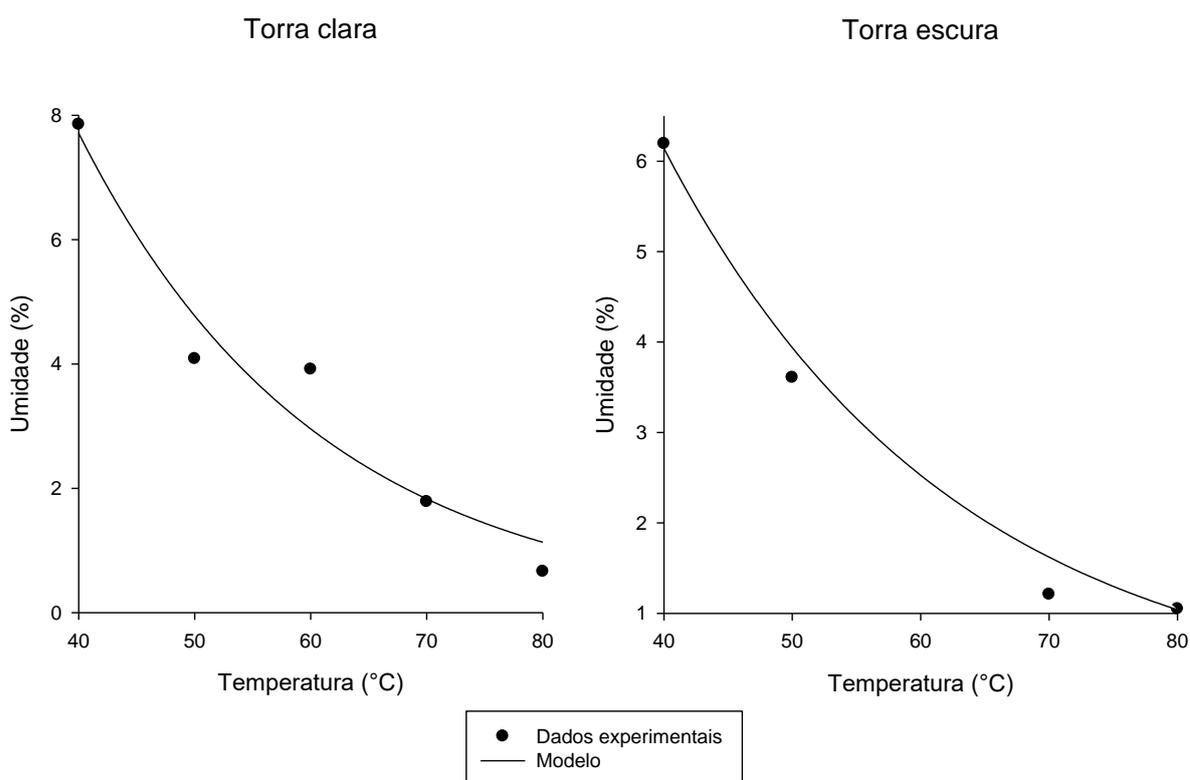


Figura 6 - Umidade das borras de café submetidas à secagem em diferentes temperaturas.

Menores teores de umidade em produtos resultantes de secagem com temperaturas elevadas podem ser explicados pelo fato de que o aumento da temperatura aumenta o nível de vibração das moléculas de água, fazendo com que sua difusão pelos capilares do produto seja mais rápida. Outro ponto que também pode ser levado em consideração é que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da água, reduzindo a sua resistência ao fluxo de escoamento, facilitando a sua difusão (ALVES et al., 2013; CORRÊA et al., 2010; SANJINEZ-ARGANDOÑA et al., 2011).

Para o gasto energético (Figura 7), observa-se que quando utilizadas temperaturas mais elevadas eleva-se também o consumo de energia, tanto na torra clara, quanto na escura. No entanto, para a torra clara, entre as temperaturas de 40 e 60 °C existe um aumento grande no consumo energético e quando observado o gasto energético entre as temperaturas de 60 e 80 °C observa-se que ainda há um crescimento, no entanto, a discrepância entre os valores é menor. Enquanto na torra escura, o gasto energético aumenta de acordo com o aumento da temperatura, de forma exponencial.

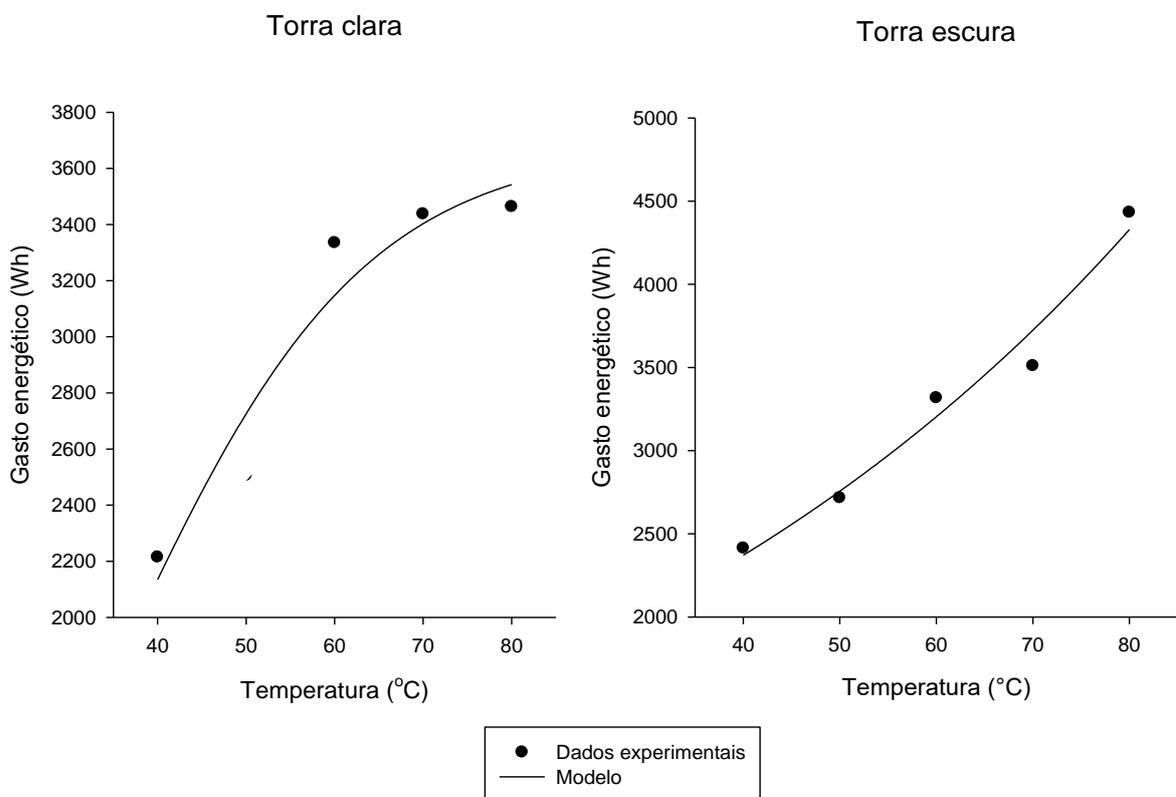


Figura 7 - Gasto energético da secagem das borras de café de torra clara e escura.

Já para o tempo de secagem, em ambos os tipos de torra, quanto maior a temperatura, menor o tempo de secagem. A queda no tempo ocorre de forma exponencial (Figura 8).

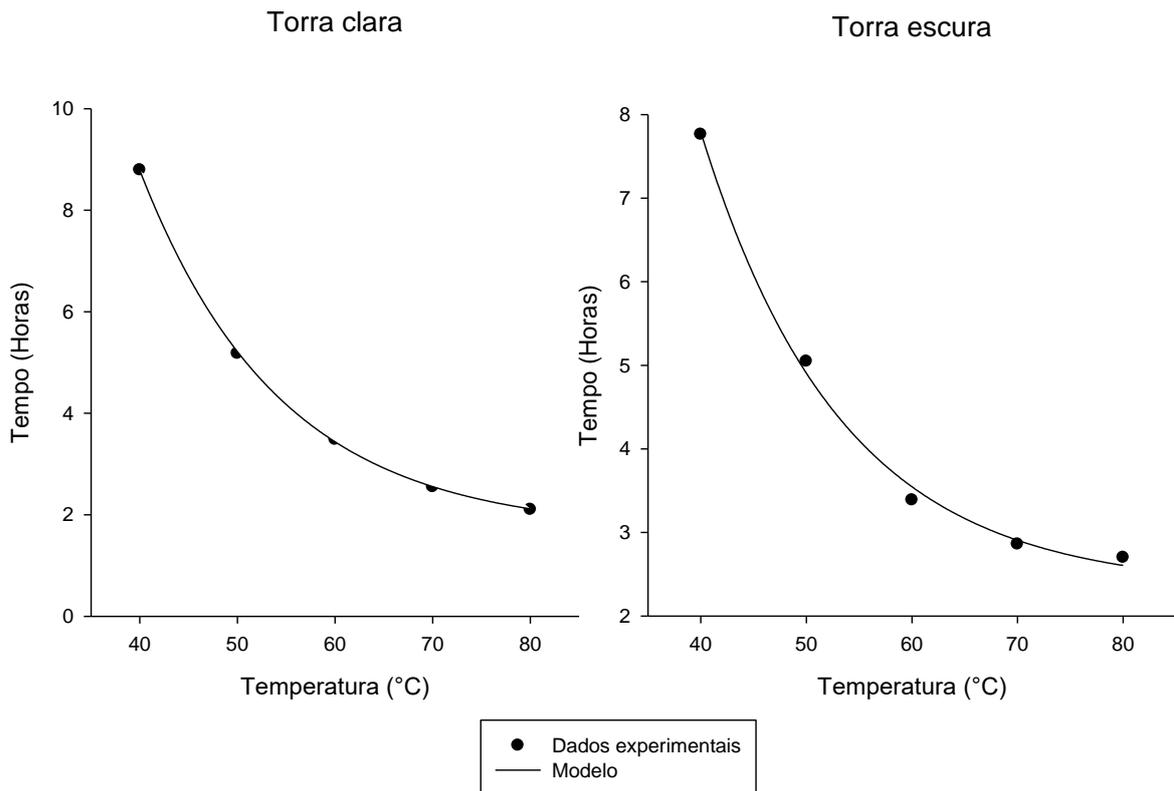


Figura 8 - Tempo de secagem das borras de café de torra clara e escura.

Os modelos matemáticos ajustados para cada parâmetro são mostrados na Tabela 3, para a torra clara, e na Tabela 4, para a torra escura:

Tabela 3 - Modelos matemáticos ajustados para as borras de torra clara.

	Torra clara	R²
Umidade (%)	$y = 52,56 * \exp(-0,05 * x)$	0,9726
Gasto energético (Wh)	$y = 3684,12 / (1 + \exp(-\frac{x - 35,57}{13,81}))$	0,9641
Tempo de secagem (h)	$y = 1,68 + 116,37 * \exp(-0,069 * x)$	0,9999

y = Variável resposta (umidade, gasto energético e tempo de secagem); x = Temperatura (°C); R² = Coeficiente de determinação.

Tabela 4 - Modelos matemáticos ajustados para as borras de torra escura.

	Torra escura	R²
Umidade (%)	$y = 36,25 * \exp(-0,04 * x)$	0,9800
Gasto energético (Wh)	$y = 1298,77 * \exp(0,02 * x)$	0,9850
Tempo de secagem (h)	$y = 2,34 + 111,04 * \exp(0,08 * x)$	0,9984

y = Variável resposta (umidade, gasto energético e tempo de secagem); x = Temperatura (°C); R² = Coeficiente de determinação.

Em relação às análises de compostos fenólicos e atividade antioxidante, não houve diferenças significativas entre as temperaturas testadas, o que é vantajoso, pois mostra que em qualquer temperatura estudada, os índices de compostos fenólicos e atividade antioxidante são mantidos estáveis. A estabilidade dos compostos fenólicos e da atividade antioxidante em relação a temperatura de secagem é importante devido aos efeitos benéficos desses compostos a saúde, como atividade anticarcinogênica, anti-inflamatória (HERRERO; IBÁÑEZ; CIFUENTES, 2005; HURTADO-FERNÁNDEZ et al., 2010) e antimicrobiana (SHETTY, 2004; SHETTY; ATALLAH; SHETTY, 2001), além de prevenir efeitos deletérios da oxidação, a partir do sequestro de radicais livres ou quelando íons metálicos (RODRIGUES et al., 2003; THEROND et al., 2000).

As médias obtidas para o conteúdo fenólico total foram de 8,18 e 8,13 mg de AGE/g de borra de café seca para a borra de torra clara e de torra escura, respectivamente. Enquanto para a atividade antioxidante (ABTS) foram de 66,56 e 73,68 µmol de Trolox/g de borra de café seca, para torra clara e escura, respectivamente.

Para otimizar simultaneamente as variáveis respostas significativas, foi aplicada a função desejabilidade, com o objetivo de encontrar a melhor temperatura de secagem para cada borra estudada. As variáveis respostas significativas foram minimizadas, uma vez que deseja-se que a umidade, o gasto energético e o tempo de secagem sejam o menor possível, garantindo a qualidade do produto. Os valores das variáveis respostas (y_i), foram estimados a partir dos modelos de regressão (Tabela 3 e 4). Quanto as variáveis respostas compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, estas não entraram no cálculo da desejabilidade por não apresentarem resultados significativos em relação à temperatura de secagem.

Após a otimização simultânea das variáveis respostas, encontrou-se que a condição (temperatura) em que se obteve a maior desejabilidade global foi de 56 °C

para a torra clara, com desejabilidade global igual a 0,56, e de 61 °C para a torra escura, com desejabilidade global igual a 0,69, como mostra a Figura 9.

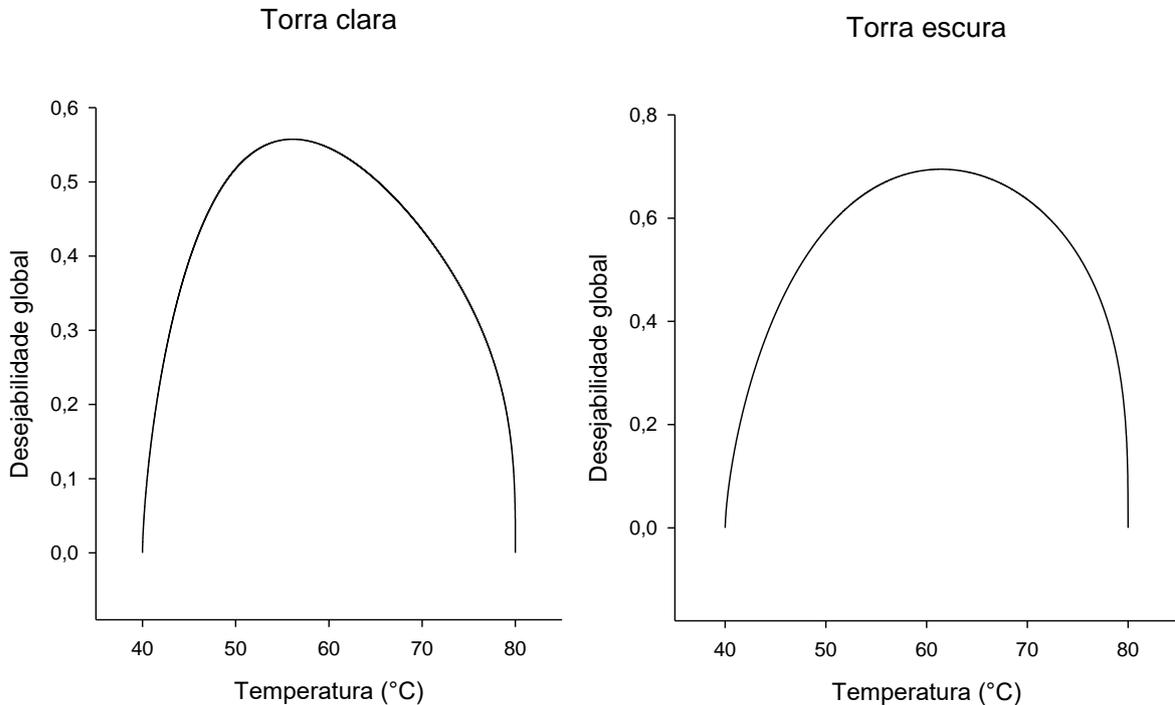


Figura 9 - Desejabilidade global em função da temperatura de secagem.

Após os dados terem sido submetidos à função desejabilidade, foi realizada uma nova cinética de secagem e ajuste dos modelos (Figura 10), para validar as estimativas feitas pela análise de desejabilidade. Pela estimativa obtida, nas temperaturas encontradas, o tempo de secagem seria de aproximadamente 4 horas para a torra clara e 3,46 horas para a torra escura, o gasto energético de aproximadamente 3000 e 3243 Wh para a torra clara e escura, respectivamente, e a umidade de 3,58% para a torra clara e de 2,41% para a torra escura.

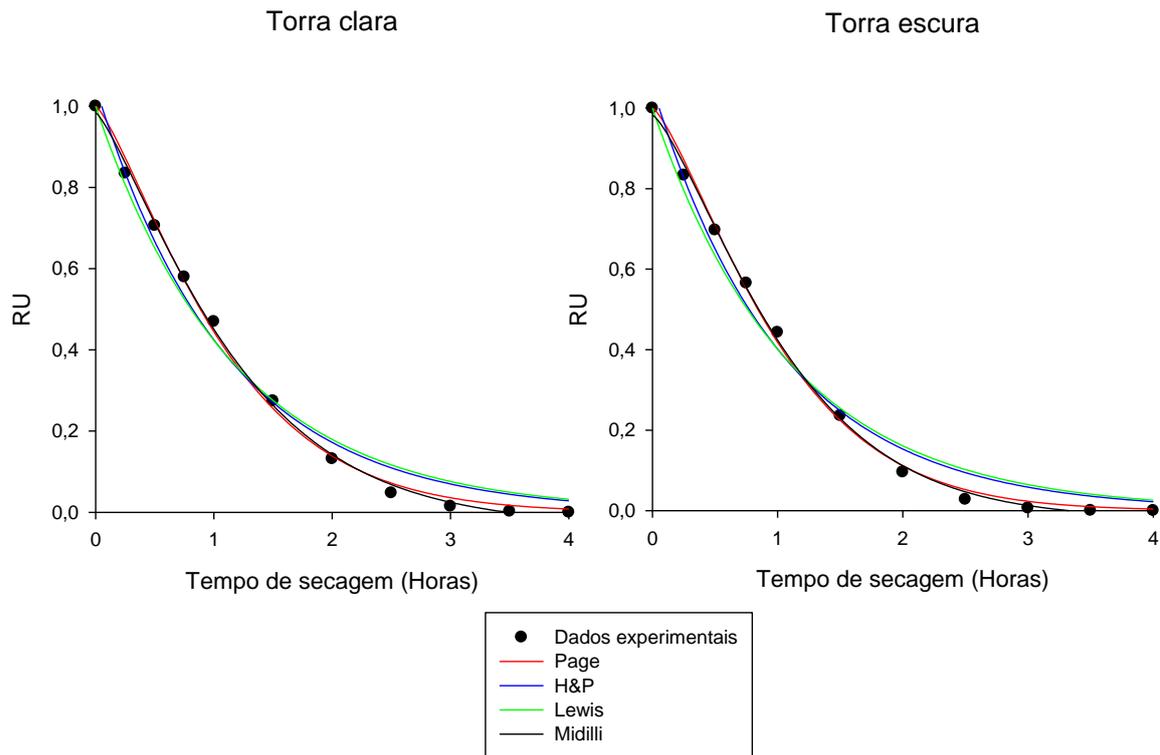


Figura 10 - Validação da cinética de secagem de borras de café submetidas à torra clara e escura.

RU: razão de umidade.

Através da cinética de secagem para a validação, é possível perceber que para as borras de ambas as torras, o tempo de secagem foi de 4 horas e que para a torra escura, este valor foi acima do encontrado anteriormente através da simulação pela função desejabilidade. Provavelmente, essa diferença na torra escura é devido à umidade no ambiente, uma vez que, nos dias em que foi realizada a validação, a umidade do ar estava alta e o secador utilizado não possui controle de umidade.

Quanto aos teores de umidade, a partir da validação da secagem, as borras de café obtiveram valores de umidade de 3,23 e 2,91% para a torra clara e torra escura, respectivamente, valores próximos aos sugeridos anteriormente. Já em relação ao gasto energético na validação, para a torra clara foi encontrado um valor de 3368,8 Wh e para a torra escura um valor de 3945,8 Wh.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais tanto para a torra clara, quanto para a escura foi o modelo de Midilli, obtendo um valor de R^2 igual a 0,9983 e o erro padrão de 0,0183 para a torra clara, e R^2 igual a 0,9981 e erro padrão de 0,0191 para a torra escura.

4.6. Conclusão

Todos os modelos testados apresentaram valores de R^2 elevados, acima de 0,96, mas o modelo de Midilli foi o que melhor se ajustou aos dados de secagem na maioria das temperaturas, seguido pelo modelo de Page.

A temperatura de secagem influenciou somente nos resultados de umidade, gasto energético e no tempo de secagem, sendo que as umidades das borras de café, bem como o tempo de secagem, foram menores com a utilização de temperaturas mais elevadas. Entretanto, o gasto energético é maior quando utilizadas temperaturas mais altas.

Com o auxílio da função desejabilidade, foi possível encontrar a temperatura ideal para secagem de cada borra, otimizando todas as variáveis respostas significativas simultaneamente, optando pela secagem das borras submetidos à torra clara a 56 °C e à torra escura a 61 °C.

4.7. Referências bibliográficas

- ALVES, G. E.; ISQUIERDO, E. P.; BORÉM, F. M.; SIQUEIRA, V. C.; OLIVEIRA, P. D.; ANDRADE, E. T. Cinética de secagem de café natural para diferentes temperaturas e baixa umidade relativa. **Coffee Science**, v. 8, n. 2, p. 238–247, 2013.
- ARAÚJO, C. DA S.; MACEDO, L. L.; VIMERCATI, W. C.; SARAIVA, S. H.; OLIVEIRA, A. DO N.; TEIXEIRA, L. J. Q. Cinética de secagem de acerola em leito de espuma e ajuste de modelos matemáticos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, p. 1–9, 2017.
- BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017.
- BRAVO, J.; MONENTE, C.; JUÁNIZ, I.; DE PEÑA, M. P.; CID, C. Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 610–616, 2013.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 595–601, 2010.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Otimização simultânea de variáveis de resposta. **Journal of Technology Quality**, v. 20, p. 214 - 219, 1980.
- FARAH, A. Coffee constituents. In: **Coffee**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012. p 21 - 58.
- GÓMEZ-DE LA CRUZ, F. J.; CRUZ-PERAGÓN, F.; CASANOVA-PELÁEZ, P. J.; PALOMAR-CARNICERO, J. M. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. **Fuel Processing Technology**, v. 130, n. C, p. 188–196, 2015.
- HERRERO, M.; IBÁÑEZ, E.; CIFUENTES, A. Analysis of natural antioxidants by capillary eletromigration methods. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 9–10, p. 883–897, 2005.
- HURTADO-FERNÁNDEZ, E.; GÓMEZ-ROMERO, M.; CARRASCO-PANCORBO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ ALBERTO, A. Application and potential of capillary electroseparation methods to determine antioxidant phenolic compounds from plant food material. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 53, n. 5, p. 1130–1160, 2010.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 4ª ed. São Paulo: IMESP, 2008.
- LEE, S. J.; KIM, M. K.; LEE, K.-G. Effect of reversed coffee grinding and roasting

process on physicochemical properties including volatile compound profiles. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 2017.

MALLEN, E.; NAJDANOVIC-VISAK, V. Brewers' spent grains: Drying kinetics and biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 16–23, 2018.

MARTINEZ-SAEZ, N.; GARCÍA, A. T.; PÉREZ, I. D.; REBOLLO-HERNANZ, M.; MESÍAS, M.; MORALES, F. J.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; DEL CASTILLO, M. D. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114–122, 2017.

MUSSATTO, S. I.; BALLESTEROS, L. F.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, 2011.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231–1237, 1999.

RODRIGUES, H.; SANT, Y.; DINIZ, A.; FAINE, L. A.; ALMEIDA, J. A.; ANGÉLICA, A.; FERNANDES, H.; LOURENZI, E.; NOVELLI, B. Nutritional supplementation with natural antioxidants: effect of rutin on HDL-cholesterol concentration. **Revista Nutrição**, v. 16, n. 3, p. 315–320, 2003.

SABAREZ, H. Computational modeling of drying processes of food materials. In: **Reference Module in Food Science**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–12.

SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; BRANCO, I. G.; BITTENCOURT, T. U.; MUNHOZ, C. L. Influência da geometria e da temperatura na cinética de secagem de tomate (*Lycopersicon esculentum*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 308–312, 2011.

SHETTY, K. Role of proline-linked pentose phosphate pathway in biosynthesis of plant phenolics for functional food and environmental applications: A review. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 7, p. 789–804, 2004.

SHETTY, P.; ATALLAH, M. T.; SHETTY, K. Enhancement of total phenolic, L-DOPA and proline contents in germinating fava bean (*Vicia faba*) in response to bacterial elicitors. **Food Biotechnology**, v. 15, n. 1, p. 47–67, 2001.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

TAMANNA, N.; MAHMOOD, N. Food processing and maillard reaction products: Effect on human health and nutrition. **International Journal of Food Science**, v. 2015, 2015.

THEROND, P.; BONNEFONT-ROUSSELOT, D.; SPRAUL, A. D.; CONTI, M.; LEGRAND, A. Biomarkers of oxidative stress: an analytical approach. **Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care**, v. 3, n. 5, p. 373 – 384, 2000.

TFOUNI, S. A. V.; SERRATE, C. S.; CARREIRO, L. B.; CAMARGO, M. C. R.; TELES,

C. R. A.; CIPOLLI, K. M. V. A. B.; FURLANI, R. P. Z. Effect of roasting on chlorogenic acids, caffeine and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in two *Coffea* cultivars: *Coffea arabica* cv. Catuaí Amarelo IAC-62 and *Coffea canephora* cv. Apoatã IAC-2258. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 406–415, 2012.

5. CAPÍTULO II: APROVEITAMENTO DE BORRAS DE CAFÉS DE TORRAS CLARA E ESCURA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DOS LIMIARES HEDÔNICOS NA APLICAÇÃO EM *MUFFINS*

5.1. Resumo

A borra de café é o principal subproduto gerado de preparações de café e da indústria de café solúvel, podendo ser utilizada como fonte de antioxidantes e compostos fenólicos. Entretanto, o grau de torra do café pode interferir nas características da borra, devido à sensibilidade ao calor dos compostos presentes. Diante do exposto, objetivou-se caracterizar as borras de café obtidas por torra clara e escura e aplicá-la em um produto tipo *muffin*. Foram realizadas análises de caracterização centesimal, físico-químicas, microbiológicas e cromatográficas nas borras, quantificando cafeína, trigonelina, ácido clorogênico (5-CGA), hidroximetilfurfural (HMF), compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (ABTS e DPPH). Nos *muffins*, além de análises físico-químicas e cromatográficas, também foram realizadas análises físicas, de cor e textura, e análise sensorial. Compostos fenólicos totais, atividade antioxidante, cafeína, trigonelina e 5-CGA foram significativamente maiores em borras obtidas por torra clara. A concentração de HMF na borra clara também foi maior. Entretanto, em ambas as borras a concentração de HMF detectada foi menor do que a encontrada na literatura para cafés torrados. Devido às melhores características, a borra clara foi aplicada em *muffins* e determinado o limiar de aceitação comprometida (LAC) e o limiar de rejeição (LR). A adição de borra de café, em substituição parcial à farinha de trigo, a partir da concentração de 1,72% resulta em comprometimento da aceitação (LAC) e a partir de 85,82% resulta em rejeição sensorial do *muffin*. Quanto maior a concentração de borra no *muffin*, maiores foram os valores de atividade antioxidante, compostos fenólicos totais, cafeína, trigonelina e 5-CGA. Quanto ao perfil de textura, somente a dureza e a resiliência sofreram interferência em relação à concentração de borra. Já a cor foi significativa ($p < 0,05$), sendo os parâmetros L^* , a^* e b^* menores nos *muffins* com a concentração de 61% de borra de café. Já as diferenças globais de cor (ΔE) entre a amostra controle (sem adição de borra) e as amostras estímulo foram maiores que 7 a partir da concentração de 46% de adição de borra, tornando essa diferença mais evidente aos olhos do consumidor. Diante disso, a aplicação da borra de café em *muffins* é viável, em quantidades moderadas e próximas ao LAC, podendo auxiliar na redução do descarte desse subproduto no ambiente e também enriquecendo produtos com compostos benéficos à saúde.

Palavras-chave: Borra de café, grau de torra, limiar de aceitação comprometida, limiar de rejeição, *Coffea arabica*.

5.2. Introdução

O café é uma bebida popular muito apreciada (DANKOWSKA; DOMAGAŁA; KOWALEWSKI, 2017) e seu consumo no mercado mundial tem se expandido a cada ano, atingindo aproximadamente 147 milhões de sacas de 60 Kg em 2012 (OIC, 2017) e chegando a 162 milhões de sacas de 60 Kg consumidos no ano cafeeiro de 2017/18 (OIC, 2019).

O grau de torra pode impactar em características do café e de seus produtos, como atividade antioxidante e compostos fenólicos (LIN; TOTO; WERE, 2015). Entretanto, o efeito da torra sobre a manutenção de compostos bioativos ainda é controverso. Durante a torra o efeito antioxidante pode ser mantido, devido aos compostos fenólicos que resistem à ação do calor, bem como à formação de compostos não fenólicos (LIN; TOTO; WERE, 2015), como as melanoidinas, através da reação de Maillard (SENGAR; SHARMA, 2014). No entanto, a reação de Maillard, também pode originar compostos tóxicos, como o hidroximetilfurfural, que podem ser formados também durante o cozimento através da caramelização dos açúcares por catálise ácida (MURKOVIC; PICHLER, 2006). Segundo Richelle et al. (2001), torras com temperaturas mais brandas possibilitam a manutenção da atividade antioxidante. Já com o aumento da temperatura de torrefação a perda de compostos fenólicos aumenta, causando redução na atividade antioxidante do café. Entretanto, para Daglia et al. (2000), os valores de atividade antioxidante encontrados em cafés submetidos a torra clara foram mais baixos do que os encontrados em cafés sujeitos a torra escura.

Do processamento do café até a chegada na xícara existem processos tecnológicos que geram grandes quantidades de resíduos. A borra de café é o principal subproduto gerado a partir da produção de bebidas de café (MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012) e de café instantâneo, e esse subproduto possui propriedades antioxidantes (BALLESTEROS et al., 2017; MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012), fibras dietéticas (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017), manose, galactose, uma fração significativa de proteínas (MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012) e cafeína (CRUZ et al., 2012; RAMALAKSHMI et al., 2009). Tal resíduo já é comumente aproveitado como biocombustível, ração para animais e biossorventes (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017). No entanto, em formulação de alimentos são encontrados poucos

relatos de sua aplicação (MARTINEZ-SAEZ et al., 2017; SAMPAIO et al., 2013). Os subprodutos de processamento de alimentos como a borra e outros resíduos, que representam um problema principal de descarte para a indústria de alimentos, podem ser fontes muito promissoras de substâncias de valor agregado.

Quando um subproduto é aplicado em um alimento, existe a necessidade de avaliar se o produto desenvolvido, além de apresentar características benéficas, também possui aceitação do consumidor e a metodologia dos limiares tem por objetivo indicar em qual intensidade do estímulo o produto passa a ter a aceitação sensorial comprometida (LAC), além de determinar qual a intensidade onde o produto passa a ser rejeitado (LR) (LIMA FILHO et al., 2015).

5.3. Objetivos

5.3.1. Objetivo geral

Avaliar as borras de café obtidas por meio da torra clara e da torra escura, bem como selecionar a melhor borra, com base em análises físico-químicas e antioxidantes, e aplicá-las em produto tipo *muffin*.

5.3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as borras claras e escuras com base em análises físico-químicas, microbiológicas e atividade antioxidante.
- Selecionar a melhor borra de café para aplicação em *muffins*.
- Determinar os limiares de aceitação comprometida e rejeição em *muffins* para a concentração de borra de café.
- Realizar análises físicas, físico-químicas e de atividade antioxidante nos *muffins*.
- Avaliar a aplicabilidade da borra de café em *muffins*.

5.4. Material e métodos

Foram utilizados grãos de café da variedade *Coffea arabica* var. Catuaí IAC 44 adquiridos na cidade de Córrego Empossado, região do Caparaó – MG. A propriedade está localizada a uma altitude de 1153 m e sob coordenadas geográficas de 20°33'6.59"S / 41°52'25.09"O. Os grãos foram colhidos em 10 de julho de 2017, são pertencentes à safra 2016/2017, identificados como tipo natural, classificados como bebida dura e com catação de 30%.

Os grãos de café cru foram submetidos a torra clara e escura, em torrador Atila Gold Plus (Brasil) com capacidade para 10 kg. Em ambas as torras a temperatura de entrada no torrador foi de 170 °C. Para a torra clara, a temperatura de saída do torrador foi de 190 °C e o fim da torra ocorreu 1,5 minutos após o primeiro “*crack*”. Para a torra escura, a temperatura de saída do torrador foi de 216 °C e o fim da torra ocorreu 2,5 minutos após o primeiro “*crack*”. Posteriormente, os grãos foram moídos em moinho de facas tipo Willy (Solab, Brasil).

5.4.1. Obtenção das borras de café

A obtenção da borra de café foi realizada de acordo Bravo et al. (2013), com modificações. A bebida de café foi preparada em cafeteira Black+Decker™ Magnific (Brasil), com 48 g de café torrado e 800 mL de água filtrada. A extração ocorreu à temperatura de 90 °C e até que toda água fosse exaurida. Após a etapa de extração a borra de café foi submetida a secagem em secador de bandejas (Polidryer, Brasil) (Figura 2, Capítulo 1).

Em estudo prévio (Capítulo 1) foi mostrado o efeito da temperatura de secagem da borra na atividade antioxidante, conteúdo fenólico total, umidade, tempo de secagem e gasto energético, e foram selecionadas as temperaturas de 56 °C para secagem da borra provinda da torra clara e 61 °C para a borra provinda da torra escura (Capítulo 1, item 4.5).

5.4.2. Caracterização centesimal das borras de café

As análises de umidade, cinzas, proteínas totais e lipídios totais foram realizadas de acordo com metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). A análise de

fibra bruta foi realizada de acordo com a AOAC (1995) e os carboidratos foram determinados por diferença.

5.4.3. Preparo dos extratos de borra de café

Foram pesados 3 g de borra de café para as análises de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (ABTS e DPPH) (BRAVO et al., 2013). Posteriormente foram adicionados de 50 mL de água ultrapura a 80 °C, sob aquecimento e agitação durante 10 min. O extrato foi arrefecido em banho de gelo por 10 min e filtrado a vácuo em papel filtro Whatman nº 1 (BRAVO et al., 2013) (Figura 3, Capítulo 1).

Para as análises de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico, o extrato foi preparado com base na metodologia de Abrahão et al. (2008), com adaptações, de acordo com a Figura 11.

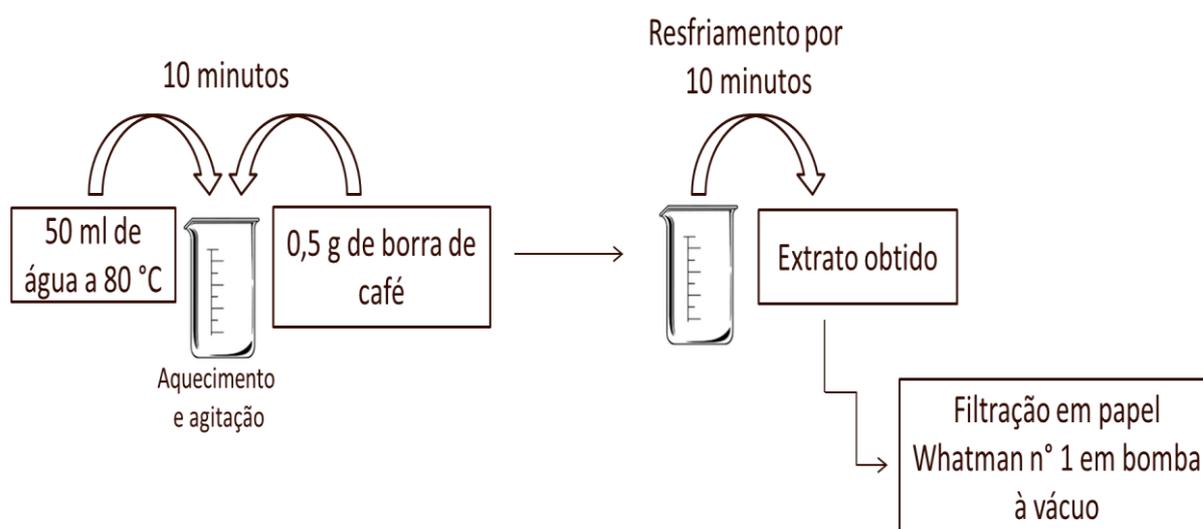


Figura 11 - Esquema da obtenção dos extratos de borra de café para determinação de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos.

Fonte: A autora.

Para a análise de hidroximetilfurfural (HMF), a metodologia utilizada foi adaptada de Bastos et al., 2011; Rufián-Henares; Delgado-Andrade e Morales, 2006, de acordo com a Figura 12.

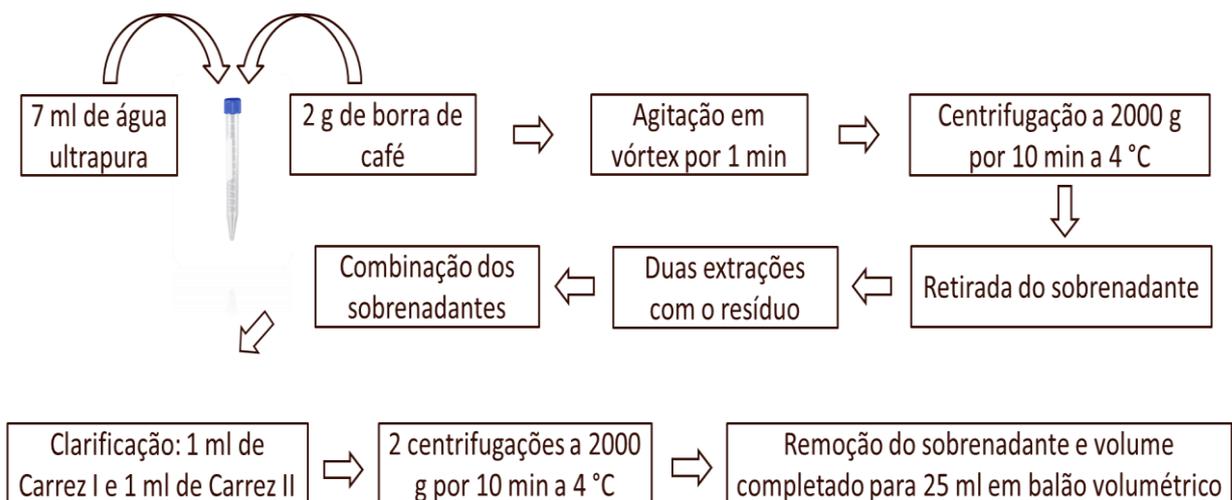


Figura 12 - Esquema da obtenção dos extratos de borra de café para determinação de hidroximetilfurfural (HMF).

Fonte: A autora.

5.4.4. Conteúdo fenólico total

O conteúdo fenólico total foi determinado utilizando o ensaio com reagente Folin-Ciocalteu. Os extratos de borra de café (item 5.4.3) foram diluídos em água ultrapura (1:10 v/v). Em seguida, uma alíquota de 0,6 mL de cada extrato da borra foi misturada com 3,0 mL de reagente de Folin-Ciocalteu diluído (1:10 v/v). Após 3 minutos de repouso no escuro, foram adicionados 2,4 mL de uma solução saturada de Na_2CO_3 . A absorbância foi lida a 760 nm em um espectrofotômetro (Termo Fisher Scientific, EVO300 PC, EUA) após 1 h (SINGLETON; ROSSI, 1965). O conteúdo fenólico total foi determinado usando uma curva padrão de ácido gálico (0-150 mg/L). Os resultados foram expressos em mg de equivalente de ácido gálico por grama de amostra.

5.4.5. Atividade antioxidante pelo ensaio com radical ABTS

A atividade anti radical livre dos extratos de borra de café foi medida utilizando o método de ensaio do radical ABTS^+ (2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)) (RE et al., 1999). Para a formação do radical ABTS^+ , uma solução aquosa 7 mM de ABTS foi adicionada a uma solução de persulfato de potássio a 2,45 mM. A mistura foi mantida no escuro à temperatura ambiente durante 16 horas. A absorbância da mistura foi então ajustada para 0,700 ($\pm 0,02$) em comprimento de onda de 734 nm com etanol 80%. A solução de radical ABTS^+ (3,5 mL) foi adicionada a 0,5 mL de

extrato (item 5.4.3) diluído na proporção de 0,1/10 (v/v). Após a mistura reagir por 6 minutos, mediu-se a absorbância. O Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico) foi utilizado como padrão antioxidante (0 - 150 mg/L) e os resultados foram expressos em equivalentes de Trolox ($\mu\text{mol Trolox/g}$).

5.4.6. Atividade antioxidante pelo ensaio com radical DPPH

A capacidade antioxidante também foi medida pelo ensaio de descoloração com DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) e Bravo et al. (2013), com adaptações. A absorbância da solução etanólica de DPPH 1 mM foi ajustada para 0,700 em comprimento de onda de 515 nm. Os extratos da borra de café (item 5.4.3) foram diluídos na proporção 1:50 na torra clara e 1:25 na torra escura. Em seguida, 0,5 mL de cada extrato foram adicionados a 3,5 mL da solução de radical DPPH. Após 30 minutos de reação no escuro, a absorbância foi lida a 515 nm. Os resultados foram expressos em equivalente de Trolox ($\mu\text{mol Trolox/g}$).

5.4.7. Determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico para os extratos de borra de café

Para a determinação simultânea de cafeína, trigonelina e 5-CGA nos extratos de borra de café (item 5.4.3) foi utilizado HPLC Shimadzu (Shimadzu Prominence), usando coluna de fase reversa C18 Slim-pack VP-ODS Shimadzu (250 mm x 4,6 mm DI), com detector UV/visível Shimadzu (modelo SPD-20A). Os extratos da borra e as fases móveis foram filtrados em membrana de 0,22 μm . As condições de análise utilizadas foram: fluxo de 1 mL/min; volume de injeção de 20 μL ; fase móvel: metanol:água:ácido acético (20:80:1 (v/v/v)) em eluição isocrática, temperatura da coluna 40 °C, comprimento de onda de 272 nm (ABRAHÃO et al., 2008) e tempo de corrida de 1 hora. Os compostos de interesse foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões comerciais de cafeína (Proquímicos, Brasil), trigonelina e ácido clorogênico (Sigma Aldrich, Germany). A quantificação foi realizada pela construção de curvas de calibração dos padrões analíticos de ácido clorogênico e trigonelina (0,75 - 150 mg/L; $R^2 = 1$ e $R^2 = 0,9995$, respectivamente) e cafeína (2,5 - 200 mg/L; $R^2 = 0,9997$).

5.4.8. Determinação de hidroximetilfurfural

A determinação de HMF foi realizada utilizando uPLC (Acquity WATERS), equipado com sistema quaternário de bombas, conforme condições cromatográficas adaptadas de Oral et al. (2015), com eluição isocrática; fase móvel acetonitrila: água acidificada com ácido acético 1% (5:95, v/v); fluxo da fase móvel: 0,2 mL/min; coluna de fase reversa Waters Acquity C18 (21 x 50 mm, 1,7 µm) em temperatura de 32 °C; detector DAD; volume de injeção: 2,0 µL. Os extratos da borra e as fases móveis foram filtrados em membrana de 0,22 µm. Os cromatogramas foram determinados a 280 nm e o tempo de corrida foi de 10 min. O composto foi identificado por comparação com o tempo de retenção do padrão de hidroximetilfurfural (Sigma-Aldrich, Germany). A quantificação foi realizada pela construção de curva de calibração do padrão (0 - 50 mg/L; $R^2 = 0,9989$).

5.4.9. Análise microbiológica

Os ensaios foram realizados em condições assépticas e com solubilização prévia da borra de café (10 g) em água peptonada tamponada (90 mL) usando um *stomacher*, por 2 min. Na análise de fungos e leveduras utilizou-se plaqueamento em superfície com Ágar Batata Dextrose (BDA), acidificado com 1% de ácido tartárico e as placas foram incubadas à temperatura ambiente por sete dias. Para microrganismos aeróbios totais, foi realizado plaqueamento em profundidade com Ágar Padrão para Contagem (PCA) e as placas foram incubadas a 35 °C por três dias (SILVA, 2010).

5.4.10. Preparo dos *muffins*

A amostra controle (sem adição de borra) foi elaborada com 200 g de farinha de trigo, 100 mL de leite, 100 g de margarina, 20 g de fermento em pó, 100 g de açúcar, 50 g de ovos, 8 mL de aroma de café e 15 g de cacau em pó, cujo rendimento foi de 48 unidades de *muffins* pequenos (cerca de 10 g). As amostras estímulo foram elaboradas da mesma forma que a controle, variando a quantidade de farinha de trigo e de borra para cada estímulo (1%: 2 g de borra e 198 g de farinha de trigo; 16%: 32 g de borra e 168 g de farinha de trigo; 31%: 62 g de borra e 138 g de farinha de trigo; 46%: 92 g de borra e 108 g de farinha de trigo; 61%: 122 g de borra e 78 g de farinha de trigo). Em relação ao volume de massa total, as incorporações da borra de café

variaram de 0,34% (1% em relação à farinha de trigo) até 20,6% (61% em relação à farinha de trigo).

No preparo, a margarina, os ovos, o leite e o aroma de café foram misturados em batedeira. Os ingredientes secos, farinha de trigo, açúcar, fermento em pó, cacau em pó e a borra foram posteriormente adicionados à mistura na batedeira até completa homogeneização. Os *muffins* foram assados em forno por convecção (Miniconv) por 8 min a 200 °C.

5.4.11. Análise sensorial

A Metodologia dos Limiares Hedônicos foi utilizada para determinação do Limiar de Aceitação Comprometida (LAC) e do Limiar de Rejeição (LR) para concentração de borra de café em *muffins*, ou seja, para determinar a partir de quais concentrações a adição da borra de café resulta em comprometimento da aceitação (LAC) e em rejeição sensorial (LR) do produto (LIMA FILHO et al., 2015).

Foram realizadas cinco sessões de testes de aceitação por 84 consumidores do produto, dentre eles 58 mulheres e 26 homens, com idades entre 17 e 32 anos. Em cada sessão de aceitação foram servidas duas amostras: uma amostra controle (0% de borra de café) e uma amostra estímulo, com adição de borra de café (1, 16, 31, 46 ou 61% de borra de café). As concentrações das amostras estímulo foram determinadas de acordo com Lima Filho et al. (2015), onde as intensidades dos estímulos variavam em progressão aritmética, de modo que houvessem espaçamentos iguais entre as escalas. Entre as sessões, os pares de *muffins* foram apresentados em ordem crescente de concentração de borra e a amostra controle foi posicionada de forma aleatória em cada par. Foi solicitado aos consumidores enxaguar a boca com água entre cada amostra e ao fim de cada sessão (LIMA FILHO et al., 2015).

Os consumidores provaram as amostras codificadas com número de três dígitos e informaram, com ficha com escala hedônica de nove pontos (variando de 1 = “desgostei extremamente” a 9 = “gostei extremamente”), o quanto gostaram ou desgostaram dos *muffins* (Apêndice A).

O projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre – ES, Brasil (Protocolo número

2.669.719/2018), mediante assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido pelos participantes da pesquisa (consumidores) (Apêndice B).

5.4.12. Preparo dos extratos dos *muffins*

Os extratos dos *muffins* foram preparados de acordo com metodologia de Świeca et al. (2017), de acordo com a Figura 13.

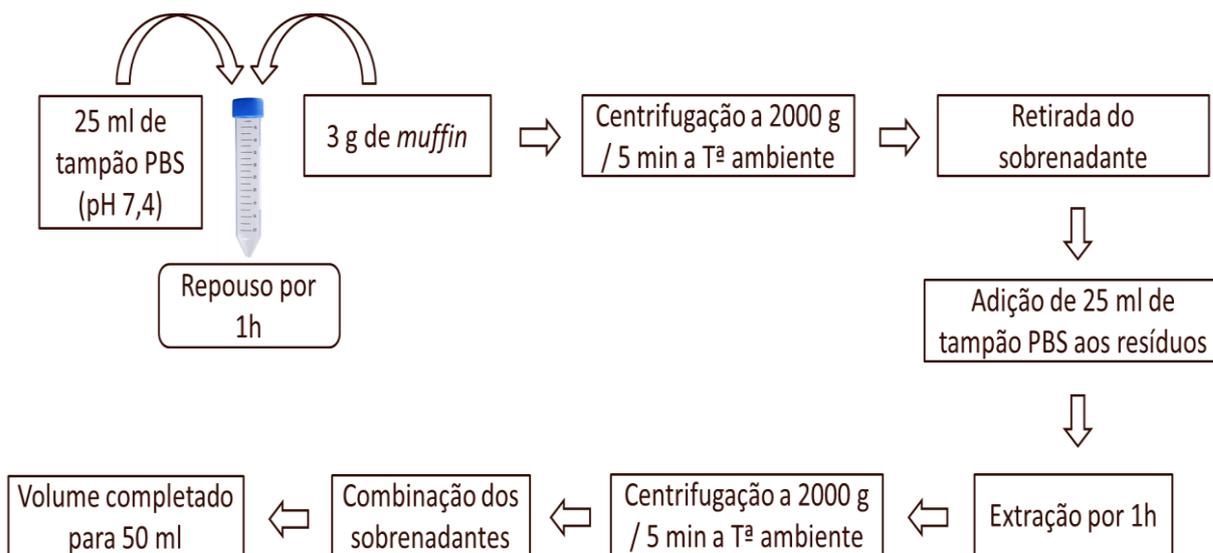


Figura 13 - Esquema da obtenção dos extratos dos *muffins*.

Fonte: A autora.

Para análise cromatográfica, uma alíquota de 10 mL foi retirada dos extratos prontos e a estas foram adicionados 0,5 mL de acetonitrila para clarificação. Os extratos foram submetidos à centrifugação a 2000 x g por 10 minutos à temperatura ambiente e tiveram o volume completado para 10 mL.

5.4.13. Caracterização físico-química dos *muffins*

Os extratos dos *muffins* (item 5.4.12) nas concentrações de 0, 1, 16, 31, 46, 61% foram submetidos a análises do conteúdo fenólico total, de acordo com o item 4.4.4 (sem diluição dos extratos), atividade antioxidante ABTS, de acordo com o item 4.4.5 (diluição 1/25) e atividade antioxidante DPPH, de acordo com o item 4.4.6 (sem diluição dos extratos).

5.4.14. Determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nos *muffins*

A determinação de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico nos *muffins* foi realizada utilizando uPLC (Acquity WATERS), equipado com sistema quaternário de bombas, conforme condições cromatográficas adaptadas de Abrahão et al. (2008), com eluição isocrática; fase móvel metanol: água: ácido acético (20: 80: 1 (v/v/v)); fluxo da fase móvel: 0,1 mL/min; coluna de fase reversa Waters Acquity C18 (21 x 50 mm, 1,7 µm) à temperatura de 40 °C; detector DAD; volume de injeção: 2,0 µL. Os extratos dos *muffins* (item 5.4.12) e as fases móveis foram filtrados em membrana de 0,22 µm. Os cromatogramas foram determinados a 272 nm e o tempo de corrida foi de 10 min. Os compostos foram identificados por comparação com o tempo de retenção do padrão de cafeína (Proquímicos, Brasil), trigonelina e 5-CGA (Sigma-Aldrich, Germany). A quantificação foi realizada pela construção de curvas de calibração dos padrões analíticos de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína (0,75 - 150 mg/L; $R^2 = 0,9992$, $R^2 = 0,9975$ e $R^2 = 1$, respectivamente).

5.4.15. Perfil de textura

A análise do perfil de textura foi realizada utilizando um analisador de textura Brookfield Engineering Labs, Inc., Modelo TexturePro CT V 1.4 Build 17, de acordo com metodologia adaptada de Goswami et al. (2015). Os *muffins* foram cortados ao meio, numa altura de cerca de 1 cm. A metade inferior foi utilizada para os ensaios de textura e a metade superior foi descartada. Foi realizado um teste de compressão dupla com sonda cilíndrica de extremidade plana com 12,7 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento (TA10), a uma altura de 0,5 cm (50% de compressão), a velocidade de 1 mm/s e tempo de retenção de 5 segundos entre os ciclos. Os ensaios foram realizados em três repetições e em duplicata.

Na análise do perfil de textura foram obtidos dados de dureza, resiliência, coesividade, mastigabilidade e elasticidade.

5.4.16. Cor

As análises foram realizadas pela leitura direta de reflectância do sistema de coordenadas retangulares “L*” (luminosidade), “a*” (intensidade de vermelho e verde) e “b*” (intensidade de amarelo e azul), empregando-se a escala de cor CIELAB, com

iluminante D65 e ângulo de observação de 10°, utilizando-se colorímetro Konica Minolta, modelo Spectrophotometer CM-5.

A diferença global de cor entre os *muffins* foi calculada com base nos *muffins* controle (sem adição de borra de café), mediante a Equação 9:

$$\Delta E = [(\Delta L^2) + (\Delta a^2) + (\Delta b^2)]^{1/2} \quad (9)$$

em que ΔE é a diferença global de cor entre os *muffins* com adição de borra de café e os *muffins* controle, ΔL é a variação da coordenada L^* , Δa é a variação da coordenada a^* e Δb é a variação da coordenada b^* .

5.4.17. Análises estatísticas

Na primeira etapa do experimento, os resultados foram analisados através de um delineamento inteiramente casualizado, em dois tratamentos (torra clara e escura) e cinco repetições. As médias dos dois tratamentos foram comparadas pelo teste t de Student a 5% de significância.

Para os resultados sensoriais, na determinação do LAC, foi realizado teste t para amostras pareadas com a nota hedônica da amostra controle (NHAC) e a nota hedônica da amostra estímulo (NHAE) (diferença: NHAC – NHAE), para cada sessão. A partir dos valores de t obtidos, plotou-se um gráfico com o valor de t de cada sessão (eixo Y1) em função da concentração de borra de café na amostra estímulo (eixo X). O valor de t tabulado, ponto de corte, foi representado por uma linha tracejada preta e este valor descreve a região onde iniciou-se a diferença significativa entre as amostras quanto à aceitação ($\alpha = 0,05$). Ajustou-se um modelo de regressão, escolhido com base na significância dos coeficientes de regressão e no coeficiente de determinação (R^2). O LAC foi calculado como sendo o valor de x (da equação) em que o valor t calculado (y) é igual ao valor t tabelado ($p = 0,05$), ou seja, é a concentração de borra de café em que começa a ocorrer comprometimento da aceitação sensorial do produto (LIMA FILHO et al., 2015).

Para a determinação do LR, no mesmo gráfico do LAC foi adicionado um segundo eixo Y (Eixo Y2), representando a nota hedônica média das amostras estímulo. Foi ajustado um modelo de regressão aos dados experimentais do eixo Y2. O ponto de corte foi representado no gráfico por uma linha tracejada azul, referente à

nota hedônica 5 (termo hedônico “indiferente”), indicando o ponto de transição entre aceitação e rejeição sensorial do produto, pois um consumidor indiferente a um produto não tem a intenção de comprá-lo ou consumi-lo (LIMA FILHO et al., 2015). O LR foi calculado por meio da equação do modelo, sendo a concentração referente ao ponto no qual a nota hedônica média passa a ser igual a 5 (y), ou seja, foi o ponto em que começa a ocorrer rejeição sensorial do *muffin*, em razão da adição de borra (LIMA FILHO et al., 2015). O teste t e a determinação dos limiares foram realizados por meio do software Microsoft Office Excel e os modelos de regressão foram ajustados através do software Sigma Plot versão 11.0.

Para as demais análises dos *muffins*, foi realizado um delineamento inteiramente casualizado com um fator quantitativo (concentração de borra adicionada) em seis níveis (0, 1, 16, 31, 46, 61%) e três repetições. As médias foram analisadas através de análise de variância a 5% de significância, seguido de análise de regressão para os resultados que apresentaram diferença significativa.

5.5. Resultados e discussão

5.5.1. Análises físico-químicas e cromatográficas das borras de café

Os resultados das análises de composição química são mostrados na Tabela 5. As médias de proteínas, lipídios, cinzas e carboidratos apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si.

Tabela 5 - Caracterização centesimal das borras de café de torras clara e escura.

	Borra de café clara	Borra de café escura	Valor p
Umidade (%)	3,23 ± 0,29	2,91 ± 0,33	0,1356
Proteínas (%)	13,95 ± 0,37	12,85 ± 0,31	0,0009
Lipídios (%)	9,64 ± 0,31	14,91 ± 0,31	0,0000
Cinzas (%)	2,01 ± 0,24	1,16 ± 0,02	0,0001
Fibras (%)	32,19 ± 0,86	32,72 ± 0,48	0,2630
Carboidratos (%)	38,98 ± 0,49	35,46 ± 0,60	0,0000

Médias com valor $p < 0,05$, na mesma linha, diferem entre si pelo teste t.

Os carboidratos, incluindo as fibras, são os principais constituintes da borra de café (MUSSATTO et al., 2011), representando mais da metade de toda composição (Tabela 5), sendo a celulose e a hemicelulose os principais carboidratos encontrados (MUSSATTO et al., 2011). Em um estudo realizado por Simões et al. (2013), estudando a presença de arabinose, manose, galactose e glicose em borras, foi observado que em torras claras os arabinogalactanos eram os principais polissacarídeos encontrados, enquanto em torras escuras, encontravam-se majoritariamente os galactomananos. Martinez-Saez et al. (2017), trabalhando com café Robusta, encontraram valores de fibras totais acima do encontrado no presente trabalho, cerca de 47,30%. Quanto ao conteúdo de cinzas e proteínas, ambas borras encontram-se próximos aos valores encontrados por Mussatto et al. (2011), de 1,6 e 13,6 g/100g de peso seco, respectivamente. No entanto, devido à presença de compostos nitrogenados como a cafeína, trigonelina e aminoácidos o valor proteico pode ser superestimado (DELGADO et al., 2008; MUSSATTO et al., 2011). Na torra escura, ocorre uma maior perda de matéria seca, como carboidratos e vapor de água,

e com isso verifica-se uma maior concentração dos lipídios (LAGO, 2001; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006), e o mesmo ocorre com a borra escura. Os valores de lipídios encontrados para ambas as torras estão dentro dos encontrados por Cruz et al. (2012), variando entre 9,3 e 16,2%.

O grau de torra influencia significativamente no teor de compostos fenólicos e na atividade antioxidante (Tabela 6). Hečimović et al. (2011) estudando o efeito da torra em cafés verificaram que cafés torrados em torras claras e médias apresentam maior teor de fenólicos totais, uma vez que são altamente termolábeis. Quanto à atividade antioxidante, esta também é reduzida quando os cafés são submetidos a longo tempo e altas temperaturas de torrefação. Logo é justificável que borras obtidas por torras escuras também apresentem menores teores de compostos fenólicos e menor atividade antioxidante. Os valores encontrados para a borra clara são semelhantes ao encontrado por Bravo et al. (2013) para compostos fenólicos totais e atividade antioxidante (ABTS) e superiores para a atividade antioxidante (DPPH), de 13,94 mg AGE/g, 140,30 μ M Trolox/g e 82,40 μ M Trolox/g, respectivamente.

Tabela 6 - Composição química e atividade antioxidante das borras de café de torras clara e escura.

	Borra de café clara	Borra de café escura	Valor p
Conteúdo fenólico total (mg AGE/g)	15,90 \pm 0,96	6,16 \pm 0,59	0,0000
Atividade antioxidante ABTS (μ mol Trolox/g)	108,20 \pm 13,15	47,38 \pm 20,57	0,0005
Atividade antioxidante DPPH (μ mol Trolox/g)	117,15 \pm 11,61	35,10 \pm 2,69	0,0000
Cafeína (mg/g)	5,93 \pm 0,49	1,29 \pm 0,37	0,0000
5-CGA (mg/g)	6,59 \pm 0,18	0,45 \pm 1,64	0,0000
Trigonelina (mg/g)	5,13 \pm 0,85	0,29 \pm 0,14	0,0000

Médias que apresentam valor p < 0,05, na mesma linha, diferem entre si pelo teste t.

AGE: ácido gálico equivalente; 5 – CGA: ácido clorogênico.

A torra clara manteve valores mais elevados para cafeína, trigonelina e 5-CGA (Figura 14). É relatado que no café torrado e moído, o grau de torra não interfere de

forma significativa na concentração de cafeína (JEON et al., 2017; MOON; HYUI YOO; SHIBAMOTO, 2009). Entretanto, a solubilidade em água da cafeína aumenta de acordo com a elevação da temperatura de torra (MACRAE, 1985). Logo, torras mais escuras tendem a gerar bebidas de café com teores mais elevados de cafeína, e conseqüentemente, a borra gerada apresentará menores valores (Tabela 6 e Figura 9). O conteúdo de cafeína encontrado na borra clara foi semelhante ao encontrado por Ramalakshmi et al. (2009), de 0,5%, com a utilização de borras de café obtidas por torra média, entretanto alguns estudos relatam uma variação entre 0,02 e 0,5% a depender do tipo de extração utilizada (CAMPOS-VEGA et al., 2015; MARTINEZ-SAEZ et al., 2017; MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012a; RAMALAKSHMI et al., 2009).

O 5-CGA e a trigonelina das borras foram reduzidos de forma significativa quando obtidos a partir de grãos submetidos a torra escura (Tabela 6), o que pode ser justificado devido à menor concentração encontrada nos grãos de café submetidos a maiores temperaturas de torra (JEON et al., 2017; MINAMISAWA; YOSHIDA; TAKAI, 2004; TFOUNI et al., 2012). Quanto ao 5-CGA isso ocorre devido à quebra das ligações covalentes carbono-carbono pelo calor, resultando em isomerização nos estágios iniciais e em epimerização, formação de lactonas fenólicas a partir da perda de uma molécula de água e formação de uma ligação éster intramolecular entre as posições 1 e 5 do ácido quínico e degradação dos CGA nos estágios finais da torra (FARAH et al., 2005; PERRONE et al., 2008; TFOUNI et al., 2012). Já em relação à trigonelina, a torra pode degradar até 50% do conteúdo total, gerando produtos de degradação como ácido nicotínico, piridina e 3-metilpiridina (BELITZ et al., 2009). Minamisawa, Yoshida e Takai (2004), estudando as substâncias biologicamente ativas no café torrado, encontraram que a concentração de trigonelina é reduzida com o aumento do grau de torra, e isso também foi comprovado pelo aumento da concentração do ácido nicotínico, produto gerado a partir da degradação da trigonelina, concomitante ao aumento do grau de torra.

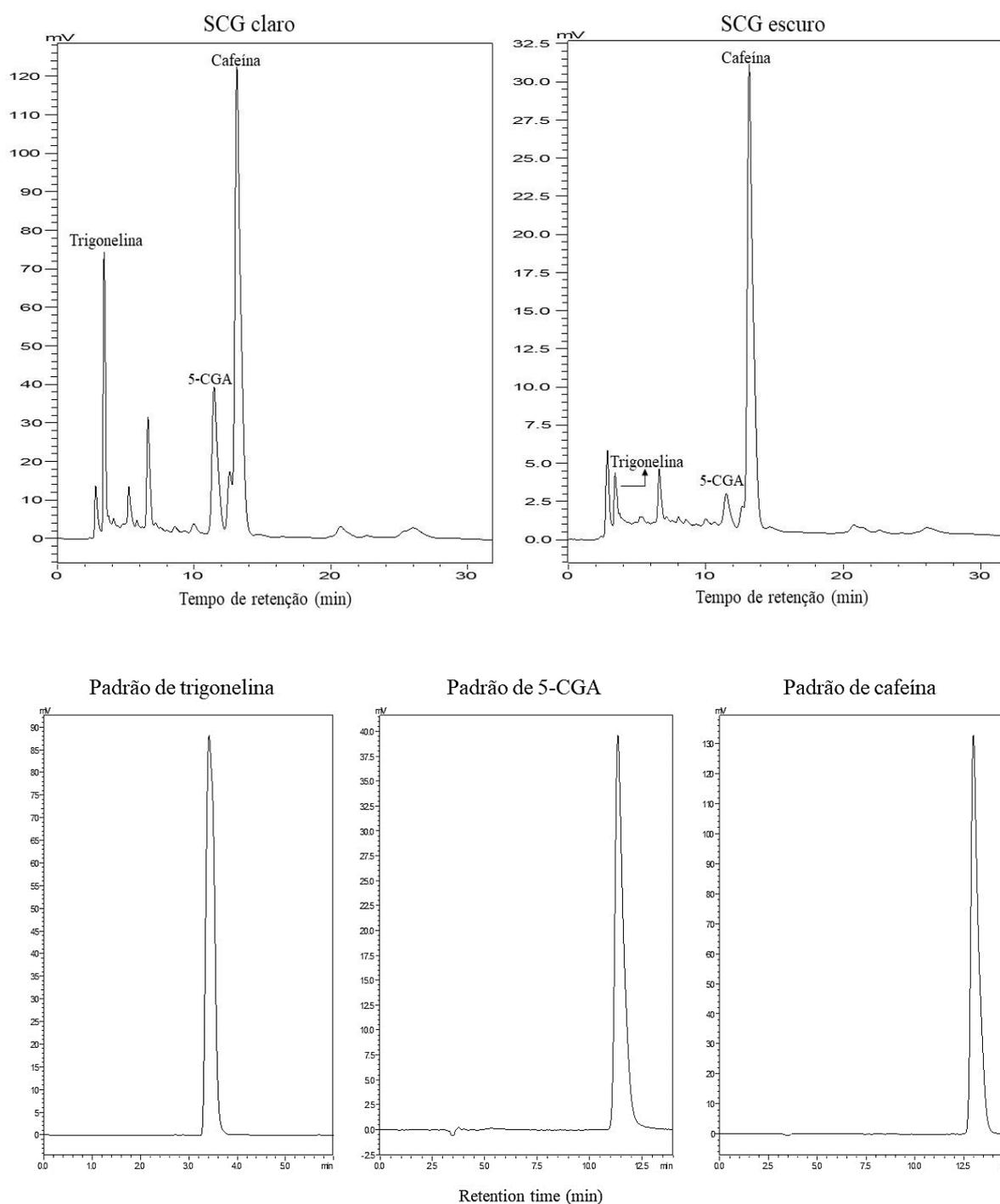


Figura 14 - Cromatogramas de cafeína, ácido clorogênico (5-CGA) e trigonelina dos padrões e dos extratos aquosos de borras de café providas de grãos submetidos a torra clara e escura.

Condições cromatográficas: eluição isocrática, fluxo 1 mL/min; volume de injeção de 20 μ L; fase móvel: metanol: água: ácido acético (20:80:1 (v/v/v)); comprimento de onda: 272 nm; tempos de retenção: trigonelina: 3,4 min, 5-CGA: 11,3 min, cafeína: 12,9 min; tempo de corrida: 60 min.

Para o HMF foram encontrados valores relativamente baixos para ambas as torras. Entretanto, quando comparados, a borra obtida por torra clara, obteve índices significativamente mais elevados do que a borra escura, de 110 e 4 mg/kg, respectivamente ($p < 0,05$). Os resultados estão em acordo com Murkovic e Bornik (2007), que observaram que os níveis de HMF tem formação máxima no início e sofrem rápido declínio com o passar do tempo de torra. Como consequência, ocorre um decréscimo nos níveis de HMF com o aumento do grau de torra em cafés. Os níveis de HMF encontrados nas borras estão abaixo do que foi encontrado por Murkovic and Pichler (2006) em cafés torrados e moídos, que variaram entre 300 a 1900 mg/kg. A formação do HMF ocorre pela desidratação da frutose e da sacarose que geram um intermediário do cátion frutofuranosil, que em altas temperaturas e em produtos com baixa atividade de água, rapidamente é convertido em HMF (GÖKMEN et al., 2007; LOCAS; YAYLAYAN, 2008; VIGNOLI et al., 2014). Em temperaturas por volta de 170 °C inicia-se a formação do HMF em paralelo com a degradação da sacarose, e atingem o máximo de formação por volta dos 230 °C (VIGNOLI et al., 2014).

Quanto aos padrões microbiológicos, a borra obtida por torra clara apresentou valores médios inferiores a $2,3 \times 10^3$ UFC/g para fungos e leveduras e inferiores a 78 UFC/g para microrganismos aeróbios totais, e a borra obtida por torra escura apresentou valores abaixo de $2,5 \times 10^3$ UFC/g e abaixo de 74 UFC/g para fungos e leveduras e para microrganismos aeróbios totais, respectivamente. Não há legislação vigente para microrganismos mesófilos aeróbios e fungos e leveduras em café. A grande preocupação é em relação as micotoxinas. Entretanto, como o número de UFC/g encontrado para fungos e leveduras foi baixo, a possibilidade de ocorrência de micotoxinas também é baixa.

Após a realização das análises físico-químicas, cromatográficas e microbiológicas, optou-se pela utilização da borra de torra clara para aplicação nos *muffins*, uma vez que esta apresentou maiores índices de atividade antioxidante, conteúdo fenólico total, 5-CGA e trigonelina, e mesmo apresentando índices mais elevados de HMF, estes ainda estão abaixo do que normalmente é encontrado em cafés torrados (MURKOVIC; PICHLER, 2006).

5.5.2. Análise sensorial dos *muffins*

A análise sensorial foi realizada de acordo com a metodologia dos limiares hedônicos (LIMA FILHO et al., 2015). Na Figura 15 são mostrados os valores de t calculado (Eixo Y1) e a nota hedônica média (Eixo Y2) em função da concentração de borra de café adicionada.

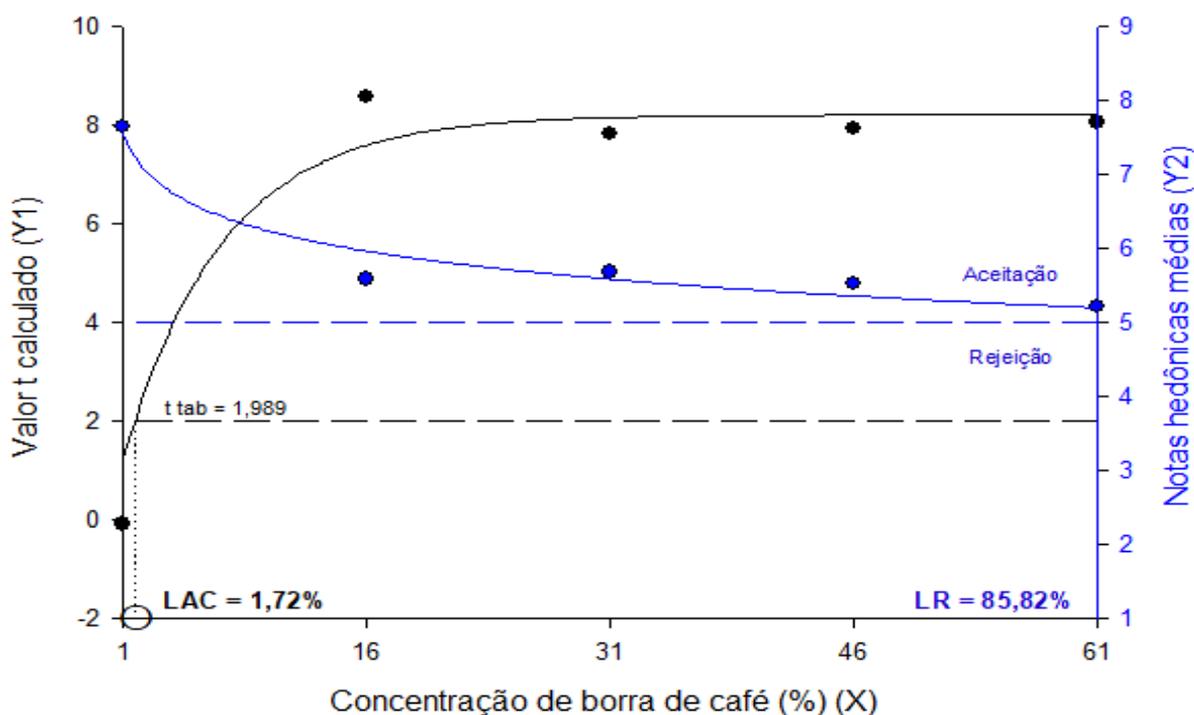


Figura 15 - Valores t calculados e notas hedônicas médias em função das concentrações de borra de café das amostras estímulo.

A linha tracejada preta representa o valor t tabelado para diferença significativa quanto à aceitação ($p = 0,05$) ($t_{tab} = 1,989$; $n = 84$). A linha tracejada azul representa a nota hedônica média 5, referente ao termo hedônico “indiferente” (início da rejeição sensorial); LAC: limiar de aceitação comprometida; LR: limiar de rejeição.

Utilizando a equação do LAC (Tabela 7) e substituindo Y pelo valor de t tabelado, encontrou-se um valor de LAC de 1,72%, mostrando que a aceitação dos *muffins* passa a ser reduzida significativamente ($p \leq 0,05$) a partir da adição de 1,72% de borra de café em relação à farinha de trigo (0,58% de adição em relação à massa total). Quanto ao LR, substituiu-se o Y por 5 (Tabela 7), na equação do LR, e encontrou-se um valor de 85,82% em relação à farinha de trigo (28,94% em relação à massa total), que corresponderia à quantidade de borra adicionada onde inicia-se a rejeição sensorial do produto. No presente trabalho, a análise sensorial foi realizada

com uma porcentagem máxima de 61% de borra em relação à farinha de trigo (20,6% de adição em relação à massa total) e o valor de 85,82% para o LR foi estimado a partir da extrapolação do modelo logarítmico encontrado.

Tabela 7 - Modelos ajustados e coeficientes de variação para o limiar de aceitação comprometida (LAC) e o limiar de rejeição (LR).

	Modelo	R ²
LAC	$Y_1 = 8,2029 * (1 - \exp(-0,1619 * x))$	0,9458
LR	$Y_2 = -0,5721 * \ln(x) + 7,5472$	0,9501

Y₁ = valor t calculado; Y₂ = nota hedônica média; x = concentração de borra de café adicionada (%); R² = coeficiente de determinação.

A determinação do LAC tem grande importância na indústria, uma vez que estima a quantidade de borra de café que pode ser adicionada aos *muffins* sem que ocorra alteração da aceitação sensorial do produto. Tanto a amostra controle quanto a amostra estímulo com 1% de borra obtiveram notas hedônicas entre os escores ‘gostei moderadamente’ e ‘gostei muito’, comprovando que adições menores que 1,72% não comprometem a aceitação do produto e comprovando a viabilidade de aplicação em produtos alimentícios. O baixo valor do LAC pode ser atribuído às alterações sensoriais percebidas nas amostras com adição da borra. De acordo com alguns comentários, obtidos nas fichas dos consumidores durante a avaliação sensorial, nas amostras com concentrações iguais ou acima de 31% de borra de café notava-se a “presença de grânulos” e “sabor muito forte”. As amostras a partir de 46% foram descritas como “muito amargas”, enquanto a amostra com 16% foi descrita com “sabor parecido com integral” e “com gosto amargo”. Mesmo não informando a diferença entre as amostras provadas, alguns consumidores descreveram a amostra com 31% de borra com “muito sabor de café” e a amostra com 61% com “muitos grânulos de café”, além de descreverem “sabor de pó de café” para amostras a partir de 16% de borra.

Apesar do baixo valor obtido para o LAC, o valor de LR foi alto, mostrando que mesmo após a aceitação do produto ser alterada, não necessariamente a amostra será rejeitada. Entretanto, como a partir da adição de 16% de borra de café as notas hedônicas encontram-se entre os escores ‘indiferente’ e ‘gostei ligeiramente’, e tendo em vista que um consumidor indiferente a um produto não tem a intenção de consumi-

lo (LIMA FILHO et al., 2015), recomenda-se que a concentração máxima utilizada seja próxima ao valor de LAC, reduzindo assim as chances do produto ser rejeitado.

5.5.3. Análises físico-químicas e cromatográficas dos *muffins*

Após a análise sensorial, foi produzida uma nova batelada de *muffins* (0, 1, 16, 31, 46, 61% de borra de café em relação à farinha de trigo) para a realização das análises físicas, físico-químicas e cromatográficas. Vale ressaltar, que os limiares hedônicos foram determinados por meio de análise estatística dos resultados da análise sensorial, e que as porcentagens correspondentes aos limiares (1,72% e 85,82% de borra de café em relação à farinha de trigo) não foram submetidos à análise sensorial e nem às análises físico-químicas, cromatográficas e físicas.

Para os compostos fenólicos, observa-se um comportamento linear dos dados (Figura 16 e Tabela 8), sendo que com o aumento da concentração de borra adicionada, ocorreu aumento nos compostos fenólicos. Foi obtido um ajuste adequado aos dados ($r^2 > 0,99$). O aumento no conteúdo fenólico total era esperado, uma vez que foi observado nos resultados anteriores a presença de compostos fenólicos nas borras.

Para a atividade antioxidante por meio do radical ABTS, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo polinomial cúbico ($R^2 > 0,95$), enquanto para a atividade antioxidante por meio do radical DPPH, o melhor modelo foi o exponencial ($R^2 > 0,98$) (Tabela 8).

Observa-se, para atividade antioxidante por meio do radical ABTS, que ocorreu um aumento da atividade com a adição de 16% de borra, posteriormente ocorreu uma estabilização, e depois a atividade antioxidante voltou a crescer, atingindo um ponto de máximo com a adição de 61% de borra. Já para o DPPH, ocorreu um aumento entre os tratamentos de 1 até o 16% de adição, posteriormente a atividade antioxidante foi estabilizada até 61% (Figura 16). Nos resultados obtidos para atividade antioxidante ABTS esperava-se um aumento concomitante com a adição ou que ocorresse um crescimento exponencial, nas concentrações acima de 1%, como obtido para o radical DPPH.

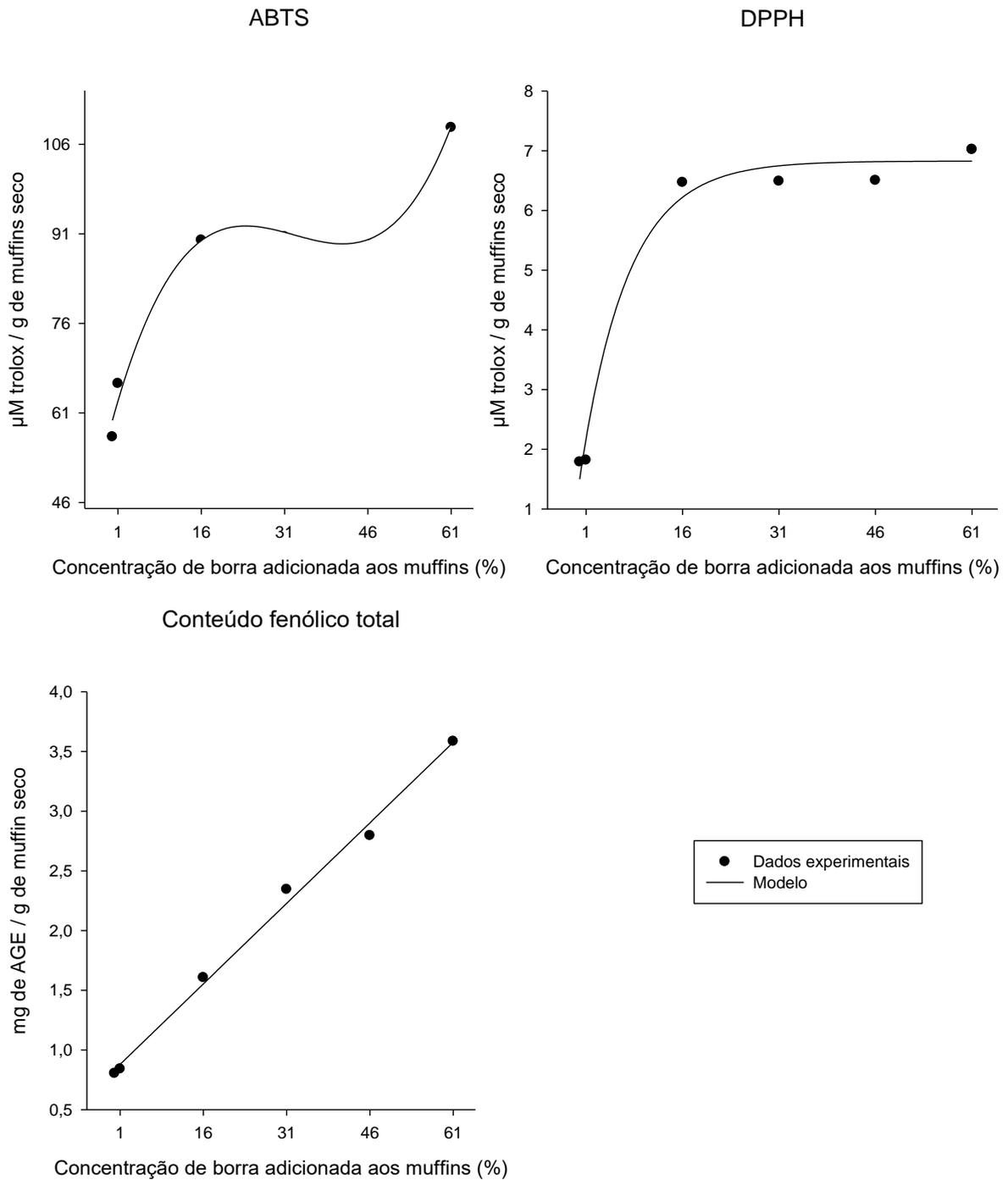


Figura 16 - Análises de regressão para a atividade antioxidante (ABTS e DPPH) e conteúdo fenólico total de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Tabela 8 - Modelos matemáticos ajustados para as análises físico-químicas e atividade antioxidante de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Análises físico-químicas	Modelos	R ²
Conteúdo fenólico total (mg AGE/g)	$y = 0,8347 + 0,0449 * x$	0,9951
Atividade antioxidante ABTS (µmol Trolox/g)	$y = 59,75 + 3,36 * x + (-0,1106) * x^2 + 0,0011 * x^3$	0,9904
Atividade antioxidante DPPH (µmol Trolox/g)	$y = 1,50 + 5,33 * (1 - \exp(-0,1358 * x))$	0,9851

y = variável resposta (conteúdo fenólico total, atividade antioxidante ABTS e DPPH); x = concentração de borra de café adicionada (%); R² = coeficiente de determinação; AGE: ácido gálico equivalente.

Foram quantificados cafeína, ácido clorogênico (5-CGA) e trigonelina nos *muffins*. Nas concentrações de 1% não foi possível quantificar a trigonelina e o ácido clorogênico, possivelmente porque a concentração de borra adicionada foi muito pequena e a concentração encontrada era menor que o limite de detecção do equipamento, além de que esses compostos são mais sensíveis ao calor do que a cafeína (BICHO et al., 2011b; LUDWIG et al., 2014) e durante o assamento dos *muffins*, a pequena quantidade presente pode ter sido degradada. Quanto à cafeína foi possível quantificar desde a amostra controle, pois além da borra de café, também foi adicionado cacau em pó na produção de todos os *muffins*. Logo, a concentração de cafeína encontrada no controle é devida à adição deste ingrediente.

Todos os resultados foram significativos e se ajustaram ao modelo linear, como mostrado na Figura 17, apresentando valores de $r^2 > 0,97$ (Tabela 9). Pelos dados, pode-se perceber que ocorreu um aumento da concentração de cada um dos compostos de acordo com o aumento da concentração de borra de café adicionada aos *muffins*.

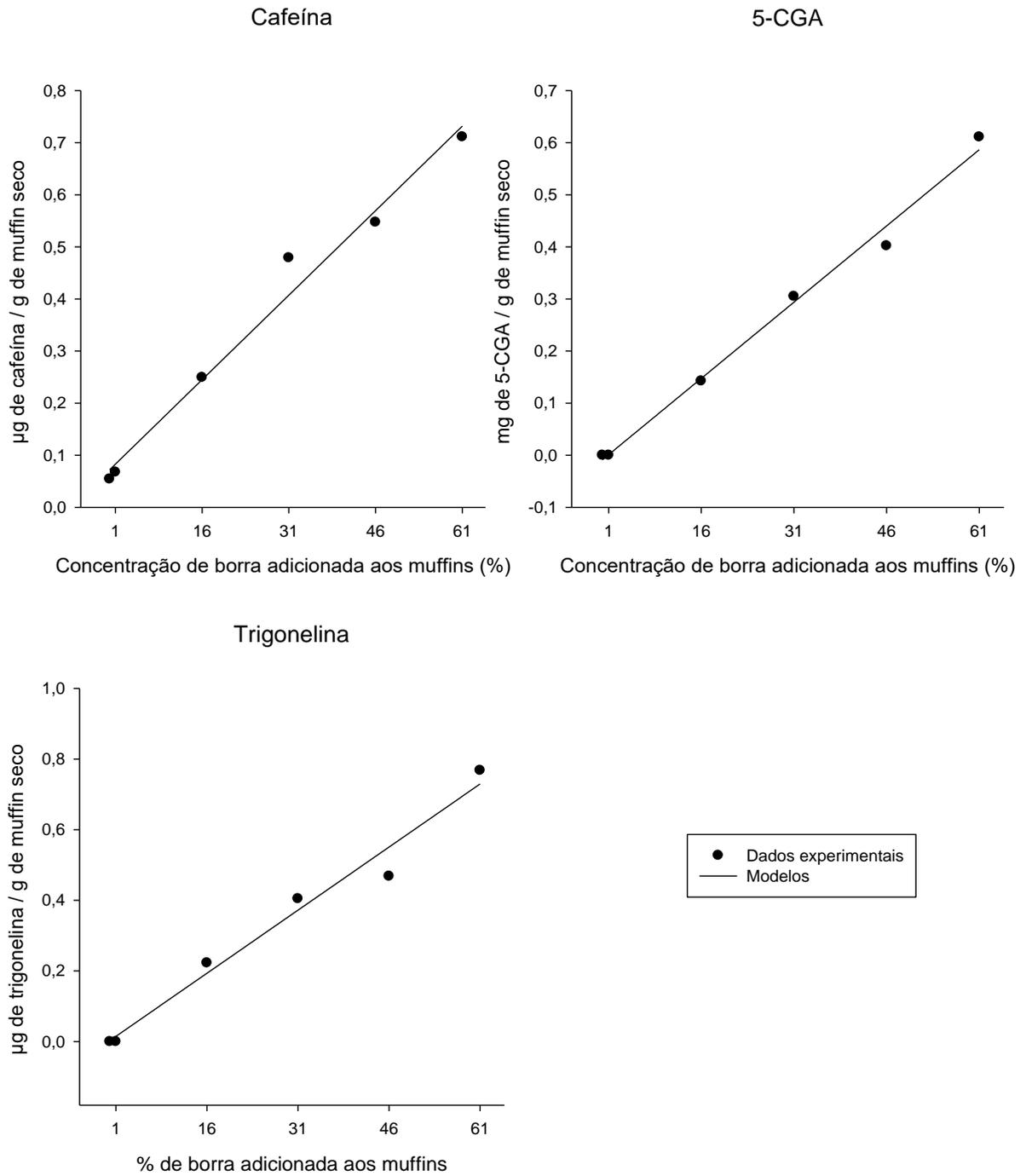


Figura 17 - Análises de regressão das concentrações de cafeína, 5-CGA e trigonelina encontradas em *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café. 5-CGA: ácido clorogênico.

Tabela 9 - Modelos matemáticos ajustados das concentrações de cafeína, 5-CGA e trigonelina encontradas em *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Compostos quantificados	Modelos	r²
Cafeína (mg/g)	$y = 0,0720 + 0,0108 * x$	0,9818
5-CGA (mg/g)	$y = -0,0087 + 0,0098 * x$	0,9922
Trigonelina (mg/g)	$y = 0,0029 + 0,0119 * x$	0,9765

y = variável resposta (cafeína, 5-CGA e trigonelina); x = concentração de borra de café adicionada (%); r² = coeficiente de determinação; 5-CGA: ácido clorogênico.

5.5.4. Análises físicas dos *muffins*

As médias de todos os parâmetros de cor estudados apresentaram diferenças significativas e foram submetidos à análise de regressão (Figura 18). Observa-se que o ajuste de modelos exponenciais foi satisfatório para o parâmetro de cor, obtendo valores de R² > 0,97 (Tabela 10).

O parâmetro L representa a luminosidade, variando entre o preto (L = 0) e o branco (L = 100) (HRUŠKQVÁ; ŠVEC; SEKERQVÁ, 2011). As amostras estudadas apresentaram valores médios de L entre 38,5, nos *muffins* preparados com 61% de borra e 43,43 para os *muffins* controle (sem adição de borra). Ou seja, a adição de borra de café, altera o parâmetro L, reduzindo-o, e conseqüentemente aproximando-o mais de zero, o que era esperado, uma vez que a borra de café apresenta coloração escura, devido à formação das melanoidinas durante a torra, através da reação de Maillard (CAMPOS-VEGA et al., 2015; SENGAR; SHARMA, 2014).

O parâmetro a* mede a intensidade do vermelho (+) ao verde (-) (HRUŠKQVÁ; ŠVEC; SEKERQVÁ, 2011). Os valores médios de a* obtidos foram de 2,26 para os *muffins* adicionados de borra (61%) e de 7,17 para os *muffins* controle. De acordo com a escala, os *muffins* controle tendem mais ao vermelho do que os *muffins* com borra de café.

Quanto ao parâmetro b*, este possui uma escala variando entre o amarelo (+) e o azul (-) (HRUŠKQVÁ; ŠVEC; SEKERQVÁ, 2011). Todos os *muffins* apresentaram valores médios positivos, variando entre 2,31 para os *muffins* com borra de café e 7,96 para os *muffins* controle. Observa-se que os *muffins* controle tendem mais ao amarelo do que os *muffins* com a borra.

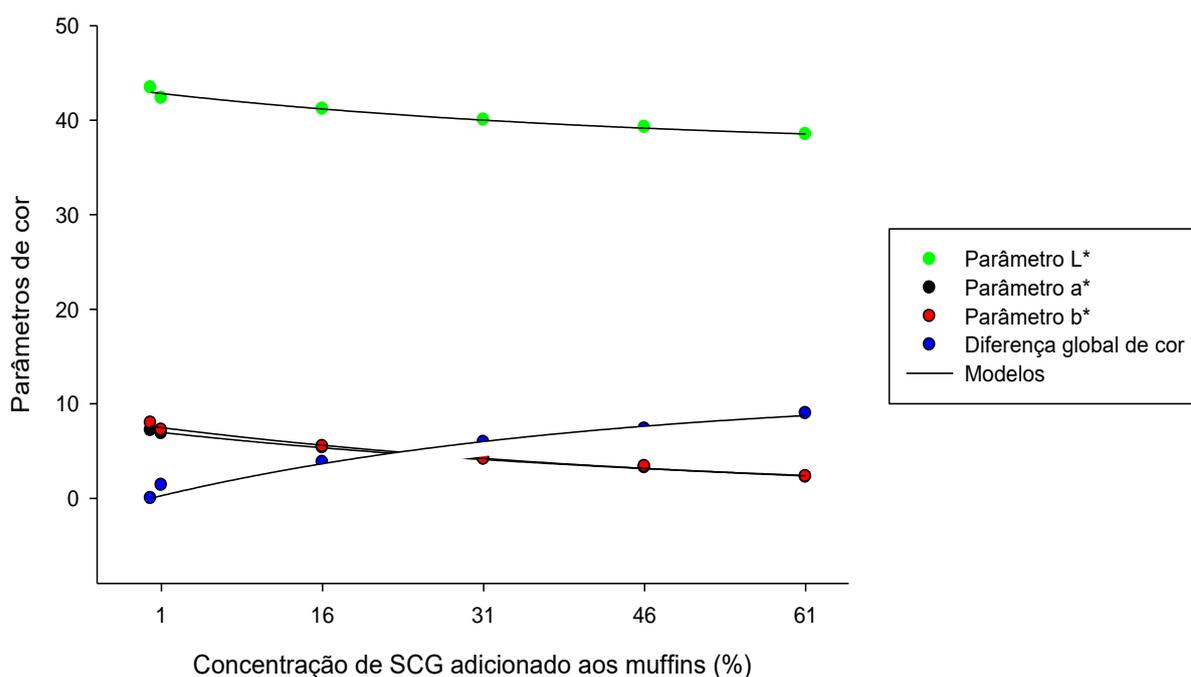


Figura 18 - Parâmetros L*, a*, b* e ΔE de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

L*: luminosidade; a*: intensidade de vermelho e verde; b*: intensidade de amarelo e azul; ΔE: diferença global de cor.

Tabela 10 - Modelos matemáticos ajustados para os parâmetros de cor de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Parâmetros de cor	Modelos	R ²
L*	$y = 36,97 + 5,98 * \exp(-0,0219 * x)$	0,9726
a*	$y = 7,09 * \exp(-0,0177 * x)$	0,9968
b*	$y = 7,63 * \exp(-0,0191 * x)$	0,9897
ΔE	$y = 11,28 * (1 - \exp(-0,0246 * x))$	0,9770

L*: luminosidade; a*: intensidade de vermelho e verde; b*: intensidade de amarelo e azul; ΔE: diferença global de cor; y = variável resposta (L*, a*, b* e ΔE); x = concentração de borra de café adicionada (%); r² = coeficiente de determinação.

A diferença global de cor (ΔE) foi realizada comparando todas as concentrações estudadas com o *muffin* controle. A diferença global de cor é classificada como de cor imperceptível (ΔE < 0,2), muito pequena (0,2 ≤ ΔE < 0,5), pequena (0,5 ≤ ΔE < 1,5), distinguível (1,5 ≤ ΔE < 3,0), facilmente distinguível (3,0 ≤ ΔE < 6,0) e com grande diferença de cor (6,0 ≤ ΔE ≤ 12,0) (KONICA MINOLTA, 1998). Nos *muffins* com adição

de 1% de borra de café, a diferença global de cor foi considerada pequena. Com a adição de 16 e 31% de borra de café, ΔE dos *muffins* foi considerada facilmente distinguível da amostra controle. Já nos *muffins* a partir da adição de 46% de borra de café, o valor de ΔE foi maior que 7, proporcionando uma grande diferença de cor entre os tratamentos e o controle (Figura 19).

Figura 19 - Comparação da cor de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.



Quanto ao perfil de textura dos *muffins*, foram analisados os parâmetros de dureza, elasticidade, resiliência, coesividade e mastigabilidade. Os parâmetros significativos apresentaram ajuste satisfatório para o modelo polinomial (Figura 20), com valor de $R^2 > 0,96$ (Tabela 11).

A dureza é tida como a força máxima requerida durante o primeiro ciclo de compressão (GOSWAMI et al., 2015). O parâmetro de dureza aumentou, com a adição da borra de café, mostrando que foi necessária uma força maior para a compressão dos *muffins* adicionados de borra. Dentre a composição da borra, existe uma quantidade significativa de fibras, e de acordo com Mildner-Szkudlarz et al. (2016), a textura mais dura dos *muffins* pode ser atribuída à diluição do glúten após a adição da fibra e também devido a maior absorção de água em massas com maior índice de fibras, fato que pode ser explicado devido à interação entre a água e os grupos hidroxilas dos polissacarídeos, através de uma ligação de hidrogênio.

Quanto às médias do parâmetro de resiliência dos *muffins*, estas sofreram uma queda significativa, o que significa que após a compressão, a estrutura do *muffin* adicionado com maiores concentrações de borra de café, demorou mais tempo para se recompor (GOSWAMI et al., 2015).

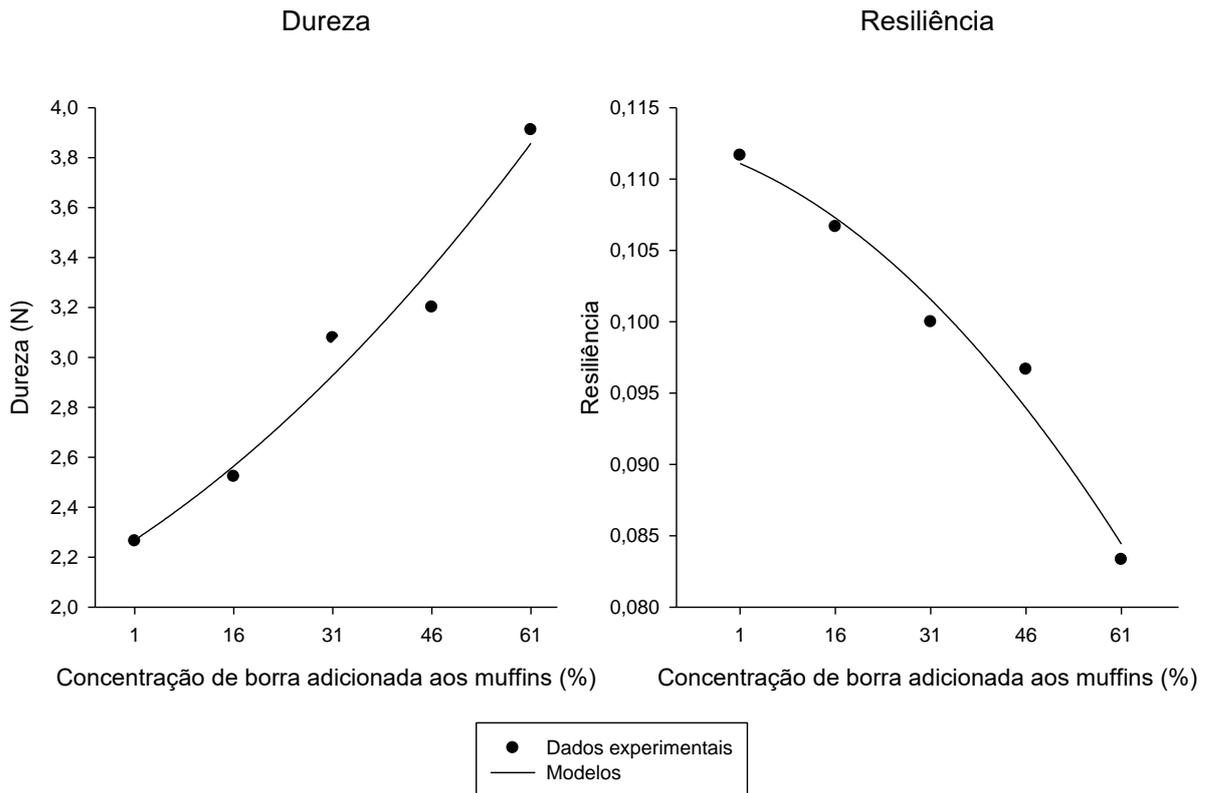


Figura 20 - Análise de regressão para os parâmetros de textura: dureza e resiliência de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Tabela 11 - Modelos matemáticos ajustados para os parâmetros de textura: dureza e resiliência de *muffins* adicionados de concentrações crescentes de borra de café.

Parâmetros de textura	Modelos	R ²
Dureza (N)	$y = 2,25 + 0,0172 * x + 0,00001 * x^2$	0,9684
Resiliência	$y = 0,1113 + (-0,0002) * x + (-4,2328 * 10^{-6}) * x^2$	0,9749

y: variável resposta (dureza e resiliência); x: concentração de borra de café adicionada; R²: coeficiente de determinação.

Em relação às médias dos parâmetros de elasticidade, mastigabilidade e coesividade não houve diferenças significativas quanto a adição de até 61% de borra de café nos *muffins*, o que foi vantajoso, uma vez que a substituição da farinha de trigo pela borra não causou diferenças, quanto a estes parâmetros. O parâmetro elasticidade apresentou média geral igual a 3,94 mm, a coesividade de 0,47, enquanto a mastigabilidade apresentou valor médio de 5,54 mJ.

Os parâmetros de elasticidade, mastigabilidade e coesividade são importantes na textura do produto, já que a elasticidade representa a capacidade do *muffin* em retornar a sua forma original após a força de compressão exercida sobre ele ser removida (CIVILLE; SZCZESNIAK, 1973; SZCZESNIAK, 1963, 2002) ou, em outros termos, é a altura que o alimento recupera entre o final da primeira mordida e o início da segunda mordida (TESS et al., 2015).

A mastigabilidade é medida como a energia necessária para mastigar um alimento sólido até que este esteja pronto para ser engolido (CIVILLE; SZCZESNIAK, 1973; SZCZESNIAK, 1963, 2002).

Já a coesividade é tida como a medida em que um alimento pode ser deformado antes de se romper (CIVILLE; SZCZESNIAK, 1973; SZCZESNIAK, 1963, 2002) e de acordo com Tess et al. (2015), um alimento mais coeso possui uma maior capacidade de retenção de gases e, conseqüentemente, um maior volume. Além disso, alimentos menos coesos tendem a desintegrar-se com mais facilidade durante a manipulação (TESS et al., 2015), e até a concentração de 61%, foi observado que todos os *muffins* apresentavam uma estrutura firme e que não se desintegravam facilmente.

5.6. Conclusão

As borras obtidas apresentaram características físico-químicas satisfatórias, podendo ser usadas como fonte de compostos fenólicos, atividade antioxidante, ácidos clorogênicos, trigonelina e cafeína. Ambas borras de café também exibiram qualidade microbiológica adequada. Entretanto, as borras provindas de torra clara apresentaram melhores características em relação às obtidas da torra escura, indicando uma melhor aplicabilidade da borra de torra clara em produtos alimentícios.

O limiar de aceitação comprometida dos *muffins* adicionados de borra de torra clara foi de 1,72% de adição e o limiar de rejeição de 85,82% de adição, mostrando que há viabilidade de aplicação de borra de café em *muffins*. Entretanto, a adição deve ser moderada, pois a partir da concentração de 16%, a aceitação passa a ter nota hedônica próxima a 5, ponto onde começa a ocorrer rejeição do produto. A adição da borra de café foi capaz de enriquecer o produto, em termos de cafeína, trigonelina, 5-CGA, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante. Entretanto, os *muffins* adicionados de borra apresentaram alteração de cor e alteração nos parâmetros de dureza e resiliência.

Apesar da adição do subproduto em *muffins* não afetar características como a coesividade, mastigabilidade e elasticidade, e enriquecer em cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos, recomenda-se a utilização de porcentagens de adição próximas ao LAC para garantir a aceitação do produto pelo consumidor, uma vez que até 1,72% de adição, a nota hedônica atingida esteve entre os escores 'gostei moderadamente' e 'gostei muito', como a amostra controle.

5.7. Referências bibliográficas

ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; LIMA, A. R.; FERREIRA, E. B.; MALTA, M. R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 12, p. 1799–1804, 2008.

AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. **Official methods of analysis of AOAC international**, ed. 16. Gaithersburg, Maryland, USA: AOAC International, 1995.

BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017.

BASTOS, D. H. M.; SHIBÃO, J.; FERREIRA, E. L.; BOMBO, A. J. Produtos da reação de Maillard em alimentos industrializados. **Revista de Nutricao**, v. 24, n. 6, p. 895–904, 2011.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Coffee, Tea, Cocoa. In: BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. (Eds.). **Food Chemistry**. 4. ed. Berlin: Springer, 2009. p. 938–985.

BICHO, N. C.; LEITÃO, A. E.; RAMALHO, J. C.; LIDON, F. C. Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 233, n. 2, p. 303–311, 2011.

BRAND-WILLIAMS; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LTW - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.

BRAVO, J.; MONENTE, C.; JUÁNIZ, I.; DE PEÑA, M. P.; CID, C. Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 610–616, 2013.

CAMPOS-VEGA, R.; LOARCA-PI, G.; VERGARA-CASTA, H. A.; DAVE OOMAH, B. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 24–36, 2015.

CIVILLE, G. V.; SZCZESNIAK, A. S. Training a texture profile panel. **Journal of Texture Studies**, v. 4, p. 204–223, 1973.

CRUZ, R.; CARDOSO, M. M.; FERNANDES, L.; OLIVEIRA, M.; MENDES, E.; BAPTISTA, P.; MORAIS, S.; CASAL, S. Espresso coffee residues: A valuable source of unextracted compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 32, p. 7777–7784, 2012.

DAGLIA, M.; PAPETTI, A.; GREGOTTI, C.; BERTÈ, F.; GAZZANI, G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1449–1454, maio 2000.

DANKOWSKA, A.; DOMAGAŁA, A.; KOWALEWSKI, W. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. *robusta* concentration in blends by means of synchronous fluorescence and UV-Vis spectroscopies. **Talanta**, v. 172, p. 215–220, set. 2017.

DELGADO, P. A.; VIGNOLI, J. A.; SIIKA-AHO, M.; FRANCO, T. T. Sediments in coffee extracts: Composition and control by enzymatic hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 110, n. 1, p. 168–176, 2008.

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1505–1513, 2005.

GÖKMEN, V.; AÇAR, Ö. Ç.; KÖKSEL, H.; ACAR, J. Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 1136–1142, 2007.

GOSWAMI, D.; GUPTA, R. K.; MRIDULA, D.; SHARMA, M.; TYAGI, S. K. Barnyard millet based muffins: Physical, textural and sensory properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 374–380, 2015.

HEČIMOVIĆ, I.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; HORŽIĆ, D.; KOMES, D. Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 991–1000, 2011.

HRUŠKQVÁ, M.; ŠVEC, I.; SEKERQVÁ, H. Colour analysis and discrimination of laboratory prepared pasta by means of spectroscopic methods. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 29, n. 4, p. 346–353, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. 4^a ed. São Paulo: IMESP, 2008.

JEON, J. S.; KIM, H. T.; JEONG, I. H.; HONG, S. R.; OH, M. S.; PARK, K. H.; SHIM, J. H.; ABD EL-ATY, A. M. Determination of chlorogenic acids and caffeine in homemade brewed coffee prepared under various conditions. **Journal of Chromatography B**, v. 1064, p. 115–123, 2017.

KONICA MINOLTA. **Precise color communication: color control from perception to instrumentation**. Osaka, 1998. 59p.

LAGO, R. C. A. Lipídios em grãos de café. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, p. 319–340, 2001.

LIMA FILHO, T.; MINIM, V. P. R.; SILVA, R. DE C. DOS S. N. DA; DELLA LUCIA, S. M.; MINIM, L. A. Methodology for determination of two new sensory thresholds: Compromised acceptance threshold and rejection threshold. **Food Research International**, v. 76, p. 561–566, 2015.

LIN, C.; TOTO, C.; WERE, L. Antioxidant effectiveness of ground roasted coffee in raw ground top round beef with added sodium chloride. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 29–35, 2015.

LOCAS, C. P.; YAYLAYAN, V. A. Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis - GC/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 6717–6723, 2008.

LUDWIG, I. A.; CLIFFORD, M. N.; LEAN, M. E. J.; ASHIHARA, H.; CROZIER, A. Coffee: biochemistry and potential impact on health. **Food & Function**, v. 5, n. 8, p. 1695–1717, 2014.

MACRAE, R. Nitrogenous components. In: CLARKE R. J., MACRAE, R. (eds) **Coffee I: Chemistry**. London & New York: Elsevier Applied Science Publishers Co., Ltd, 1985. P. 15–152

MARTINEZ-SAEZ, N.; GARCÍA, A. T.; PÉREZ, I. D.; REBOLLO-HERNANZ, M.; MESÍAS, M.; MORALES, F. J.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; DEL CASTILLO, M. D. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114–122, 2017.

MILDNER-SZKUDLARZ, S.; BAJERSKA, J.; GÓRNAŚ, P.; SEGLIŃA, D.; PILARSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Physical and bioactive properties of muffins enriched with raspberry and cranberry pomace powder: A promising application of fruit by-products rich in biocompounds. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 71, n. 2, p. 165–173, 2016.

MINAMISAWA, M.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode-array HPLC system. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 2, p. 325–328, 2004.

MOON, J. K.; HYUI YOO, S. U. N.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the level of chlorogenic acid content in coffee beans: Correlation with coffee acidity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 12, p. 5365–5369, 2009.

MURKOVIC, M.; BORNIK, M. A. Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51, n. 4, p. 390–394, 2007.

MURKOVIC, M.; PICHLER, N. Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 50, n. 9, p. 842–846, 2006.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.

MUSSATTO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 368–374, 2011.

ORAL, R. A.; DOGAN, M.; SARIOGLU, K.; KAYACIER, A.; SAGDIC, O. SM Gr up Annals of Chromatography and Separation Techniques Determination of HMF in Some Instant Foods and Its Biodegradation by Some Lactic Acid Bacteria in Medium and Food. **Annals of Chromatography and Separation Techniques**, v. 1, p. 1–4, 2015.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC. **Produção total no ano-safra pelos países exportadores**, 2019. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/trade_statistics.asp>. Acesso em: 09/03/19.

ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ - OIC. **Estatísticas do comércio**, 2017. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/trade_statistics.asp?section=Estat%EDstica>. Acesso em: 05/08/17.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 859–867, 2008.

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

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231–1237, 1999.

RICHELLE, M.; TAVAZZI, I.; OFFORD, E. Comparison of the antioxidant activity of commonly consumed polyphenolic beverages (coffee, cocoa, and tea) prepared per cup serving. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 7, p. 3438–3442, 2001.

RUFÍAN-HENARES, J. A.; DELGADO-ANDRADE, C.; MORALES, F. J. Analysis of heat-damage indices in breakfast cereals: Influence of composition. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 63–69, 2006.

SAMPAIO, A.; DRAGONE, G.; VILANOVA, M.; OLIVEIRA, J. M.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee ground. **LWT - Food Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 557–563, 2013.

SENGAR, G.; SHARMA, H. K. Food caramels: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 1686–1696, 2014.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A.; TANIWAKI, M. H.; SANTOS, R. F. S.; GOMES, R. A. R. **Manual de Métodos de Análise Microbiológica de Alimentos e Água**. 4ª ed. São Paulo, Varela, 2010.

SIMÕES, J.; NUNES, F. M.; DOMINGUES, M. R.; COIMBRA, M. A. Extractability and structure of spent coffee ground polysaccharides by roasting pre-treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 1, p. 81–89, 2013.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

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

ŚWIECA, M.; GAWLIK-DZIKI, U.; DZIKI, D.; BARANIAK, B. Wheat bread enriched with green coffee – In vitro bioaccessibility and bioavailability of phenolics and antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1451–1457, 2017.

SZCZESNIAK, A. S. Classification of textural characteristics. **Journal of Food Science**, v. 28, n. 4, p. 385–389, 1963.

SZCZESNIAK, A. S. Texture is a sensory property. **Food Quality and Preference**, v. 13, n. 4, p. 215–225, 2002.

TESS, M.; BHADURI, S.; GHATAK, R.; NAVDER, K. Physical, textural and sensory characteristics of gluten free muffins prepared with teff flour (*Eragrostis tef* (ZUCC) Trotter). **Journal of Food Processing & Technology**, v. 06, n. 09, p. 1–5, 2015.

TFOUNI, S. A. V.; SERRATE, C. S.; CARREIRO, L. B.; CAMARGO, M. C. R.; TELES, C. R. A.; CIPOLLI, K. M. V. A. B.; FURLANI, R. P. Z. Effect of roasting on chlorogenic acids, caffeine and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in two *Coffea* cultivars: *Coffea arabica* cv. Catuaí Amarelo IAC-62 and *Coffea canephora* cv. Apoatã IAC-2258. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 406–415, 2012.

VIGNOLI, J. A.; VIEGAS, M. C.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. DE T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, p. 279–285, 2014.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da cinética de secagem e da função desejabilidade foi possível encontrar as temperaturas ótimas de secagem para a borra de café, sendo de 56 °C para a torra clara e de 61 °C para a torra escura, mantendo as características importantes do subproduto.

A borra clara mostrou-se uma melhor fonte de compostos fenólicos e antioxidantes, bem como de cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos e também mostrou-se viável para a aplicação em *muffins*, uma vez que apresentou-se dentro dos padrões microbiológicos e que através da adição do subproduto obteve-se um enriquecimento dos *muffins* produzidos.

A aplicação de borra de café como ingrediente alimentício em concentrações moderadas e próximas ao LAC é viável, uma vez que enriquece o produto, que algumas características de textura não são influenciadas e que até a adição de 1,72% de borra de café (LAC) a aceitação do *muffin* estímulo não diferiu da aceitação do *muffin* controle.

Sugere-se para estudos futuros a utilização dos extratos concentrados das borras para aplicação em outros tipos de produtos alimentícios, a fim de aumentar a concentração dos compostos bioativos e reduzir características sensoriais por vezes desagradáveis, como a presença dos grânulos da borra no produto e também a utilização de tratamentos que melhorem as propriedades físicas da borra de café, como o peróxido de hidrogênio.

APÊNDICE A – FICHA DE AVALIAÇÃO SENSORIAL

Nome: _____ Sexo: _____ Idade: _____

Por favor, anote nos espaços em branco o código das amostras, prove as amostras da esquerda para a direita e indique o quanto você gostou ou desgostou de cada uma delas, atribuindo a nota que melhor reflita seu julgamento. Entre as avaliações, enxague a boca.

9 – Gostei extremamente

8 – Gostei muito

7 – Gostei moderadamente

CÓDIGO DA AMOSTRA: _____

6 – Gostei ligeiramente

NOTA: _____

5 – Indiferente

4 – Desgostei ligeiramente

CÓDIGO DA AMOSTRA: _____

3 – Desgostei moderadamente

NOTA: _____

2 – Desgostei muito

1 – Desgostei extremamente

Comentários: _____

APÊNDICE B - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS/DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

O senhor (a) _____, está sendo convidado (a) a participar da pesquisa intitulada “**Aplicação do café conilon e arábica verde e torrado no enriquecimento de produtos alimentícios**”, sob a responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Pollyanna Ibrahim Silva.

JUSTIFICATIVA

O café possui compostos benéficos à saúde e seu resíduo (borra) é rico em fibras e antioxidantes naturais, e este resíduo pode ser aproveitado sob diferentes formas, como na adição do extrato e da farinha da borra em receitas de *cupcakes*, bolos, pães, etc. No setor alimentício, o teste que tem como objetivo determinar o quanto os participantes gostam ou desgostam de um produto é de suma importância, para a aceitação e análise da qualidade deste. No caso de *cupcakes* elaborados com farinha de borra de café, o teste irá avaliar a aceitação do consumidor.

OBJETIVO DA PESQUISA

Elaborar *cupcakes* com diferentes quantidades de farinha de borra de café torrado, analisando sua aceitação sensorial.

PROCEDIMENTOS

Nesta pesquisa, está prevista a participação de pessoas adultas, consumidoras de produtos panificados como *cupcakes*, pães e bolos, que deverão degustar 20 g aproximadamente de cada produto adicionado de pequenas quantidades de farinha de borra de café, sendo degustados no máximo 5 produtos por dia. Este teste permitirá avaliar se as pessoas gostam ou não dos *cupcakes* elaborados com diferentes quantidades de farinha de borra de café. Nos *cupcakes* oferecidos aos participantes

não será empregado o uso de ingredientes que prejudiquem a saúde; os participantes provarão apenas pequenas quantidades de *cupcake*.

DURAÇÃO E LOCAL DA PESQUISA

A análise sensorial será realizada em Alegre - ES no laboratório de análise sensorial, localizado na Universidade Federal do Espírito Santo. Cada análise sensorial terá duração máxima de 15 minutos.

RISCOS E DESCONFORTOS

Pequenos riscos e, ou desconfortos possíveis poderiam estar relacionados à ingestão (ainda que em quantidades muito pequenas) de ingredientes próprios dos produtos panificados e ao desconforto (constrangimento ou cansaço) causado por perguntas das fichas de avaliação que devem ser preenchidas após degustação. Desconfortos gastrointestinais, como flatulência, poderiam estar relacionados à presença de ingredientes da receita, como o leite. Entretanto, não se espera haver tais desconfortos, visto que a ingestão dos ingredientes será em pequena quantidade. Não deverão participar da análise consumidores: (i) portadores de doença celíaca; (ii) que apresentem intolerância à lactose; (iii) que apresentem alergia à proteína do leite; (iv) que tenham alergia a ovo e (v) que não possam consumir café.

BENEFÍCIOS

O estudo sobre a elaboração de *cupcakes* com a incorporação de farinha de borras de café poderá colaborar para a valorização deste produto, criando um mercado consumidor para o mesmo. O café é uma bebida que possui componentes que trazem inúmeros benefícios à saúde. Espera-se que os *cupcakes* elaborados apresentem excelentes características e que a maioria dos consumidores goste dos produtos, para que possam aproveitar dos benefícios oferecidos pelo aproveitamento da borra de café (que também possui os compostos benéficos à saúde) de maneira que possam enxergar uma nova forma de aproveitamento deste resíduo que é rico nutricionalmente. Além disso, os consumidores, ao consumirem os *cupcakes* formulados com farinha de borra de café, poderão vislumbrar outras possibilidades de incorporação desta, ou mesmo de extrato da bebida em outras preparações. Como benefício direto aos participantes da pesquisa, haverá a divulgação a eles de uma

nova forma de aproveitamento da farinha de borra de café, como a forma incorporada em *cupcakes*. Como benefício indireto aos participantes da pesquisa, destaca-se: a sua contribuição participando na pesquisa sobre novos alimentos com potencial benéfico à saúde gerará mais conhecimento acerca destes alimentos, de forma que os benefícios se estendam e sejam divulgados à sociedade como um todo.

ACOMPANHAMENTO E ASSISTÊNCIA

Se você apresentar alguns dos efeitos adversos relacionados diretamente à pesquisa, receberá acompanhamento, assistência e orientação, conforme o caso. A ingestão dos *cupcakes* será suspensa e você poderá ser encaminhado ao médico da Secretaria de Saúde do município de Alegre.

GARANTIA DE RECUSA EM PARTICIPAR DA PESQUISA E/OU RETIRADA DE CONSENTIMENTO

O Sr. (a) não é obrigado (a) a participar da pesquisa, podendo deixar de participar dela em qualquer momento de sua execução, sem que haja penalidades ou prejuízos decorrentes da sua recusa. Caso decida retirar seu consentimento, o (a) Sr. (a) não mais será contatado (a) pelos pesquisadores.

GARANTIA DE MANUTENÇÃO DO SIGILO E PRIVACIDADE

Os pesquisadores se comprometem a resguardar sua identidade durante todas as fases da pesquisa, inclusive após publicação. As informações obtidas nesta pesquisa serão de uso da Universidade Federal do Espírito Santo, garantindo a confidencialidade e privacidade dos participantes.

GARANTIA DE RESSARCIMENTO FINANCEIRO

O ressarcimento financeiro ao participante da pesquisa não se aplica, visto que os consumidores não terão nenhum ônus ou gasto envolvido em sua participação.

GARANTIA DE INDENIZAÇÃO

Está garantido ao participante da pesquisa o direito de procurar obter indenização por danos eventuais oriundos da pesquisa.

ESCLARECIMENTO DE DÚVIDAS

Em caso de dúvidas sobre a pesquisa, o (a) Sr. (a) pode contatar a pesquisadora Pollyanna Ibrahim Silva, no telefone (28) 3552 8638 ou endereço Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/nº, caixa postal 16, Alegre, ES, 29500-000. Também pode contatar o Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus Alegre, CEP/Alegre/UFES para resolver dúvidas ou relatar algum problema através do telefone (28) 3552 8771, email: cep.alegre.ufes@gmail.com e/ou endereço: Comissão de Ética em Pesquisa com Seres Humanos do Campus de Alegre, Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/n, Bairro Guararema (Andar térreo do Prédio da Administração), CEP 29.500-000, Alegre - ES, Brasil. O CEP/Alegre/UFES tem a função de analisar projetos de pesquisa visando à proteção dos participantes dentro de padrões éticos nacionais e internacionais. Seu horário de funcionamento é de segunda a sexta-feira, das 8h às 11h.

Declaro que fui verbalmente informado e esclarecido sobre o presente documento, entendendo todos os termos acima expostos, e que voluntariamente aceito participar deste estudo. Também declaro ter recebido uma via deste Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, de igual teor, assinada pelo (a) pesquisador (a) principal ou seu representante, rubricada em todas as páginas.

Alegre - ES, ____ de _____ de _____.

Participante da pesquisa

Na qualidade de pesquisador responsável pela pesquisa “**Aplicação do café conilon e arábica verde e torrado no enriquecimento de produtos alimentícios**”, eu, Pollyanna Ibrahim Silva, declaro ter cumprido as exigências do item IV.3, da Resolução CNS 466/12, a qual estabelece diretrizes e normas regulamentadoras de pesquisas envolvendo seres humanos.

Pollyanna Ibrahim Silva