



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO - PPGAN  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - UNIRIO

LÚCIA HULDA DE SENA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE MARCADORES DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ TORRADO  
E MOÍDO POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

DETERMINATION OF ADULTERATION MARKERS IN ROASTED AND GROUND  
COFFEE BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Rio de Janeiro 2023

LÚCIA HULDA DE SENA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE MARCADORES DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ TORRADO  
E MOÍDO POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

DETERMINATION OF ADULTERATION MARKERS IN ROASTED AND GROUND  
COFFEE BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição (PPGAN), da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Alimentos e Nutrição

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Renata Galhardo Borguini

Rio de Janeiro 2023

## FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo informatizada pelo(a) autor(a)

S Silva, Lúcia Hulda de Sena  
DETERMINAÇÃO DE MARCADORES DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ  
TORRADO E MOÍDO POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA / Lúcia Hulda de Sena Silva. -- Rio de Janeiro,  
2023.  
92

Orientador: Renata Galhardo Borguini.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Estado  
do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Alimentos e  
Nutrição, 2023.

1. Café arábica. 2. Cascas de café. 3. Fraude  
alimentar. I. Borguini, Renata Galhardo, orient. II.  
Titulo.

LÚCIA HULDA DE SENA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE MARCADORES DE ADULTERAÇÃO EM CAFÉ  
TORRADO E MOÍDO POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA  
EFICIÊNCIA**

DETERMINATION OF ADULTERATION MARKERS IN ROASTED AND  
GROUND COFFEE BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Alimentos  
e Nutrição (PPGAN), da Universidade  
Federal do Estado do Rio de Janeiro  
(UNIRIO), como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Alimentos  
e Nutrição

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Renata Galhardo  
Borguini

Aprovado em: 24 de outubro de 2023.

**Banca Examinadora:**

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Renata Galhardo Borguini (Orientadora)

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO

Prof.<sup>o</sup>. Dr.<sup>o</sup>. Otniel Freitas Silva (EMBRAPA/PPGAN)

Membro interno ao PPGAN

Prof.<sup>o</sup>. Dr.<sup>o</sup>. Davy William Hidalgo Chávez (EMBRAPA)

Membro externo ao PPGAN





## Folha\_Assinatura\_Dissertação\_Lúcia Hulda de Sena Silva

Data e Hora de Criação: 24/11/2023 às 11:41:21

Documentos que originaram esse envelope:

- Folha de assinatura\_dissertação Lúcia Hulda.docx (Documento Microsoft Word) - 1 página(s)



### Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 3aae61b35f91ab9ed88d69a3a93cd08c8b21c98dfdc82e00232f328d70b2af8

[SHA512]: e50af086b8aed9548eaf9787fcf7150c40bb32cf09669ffcfce891699a8d065a7905941c84360b8cf47e2d2de35236d9d957e581faf9adf528c2496f041d1a38

### Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



#### ASSINADO - Davy William Hidalgo Chávez (davyhw76@gmail.com)

Data/Hora: 24/11/2023 - 14:57:20, IP: 45.224.120.135, Geolocalização: [-22.981786, -43.644068]

[SHA256]: 14f19d9838a2aca75c42c86a35d397dccc5cd101e6967ad3d0a7d5ca6ac23085



#### ASSINADO - Otniel Freitas Silva (otniel.freitas@embrapa.br)

Data/Hora: 24/11/2023 - 13:26:34, IP: 201.17.83.44

[SHA256]: 872063b6425e91a7601ae1ed63befd6a8c242970df41d19421231c2cd6b9fc1d



#### ASSINADO - Renata Galhardo Borguini (renata.borguini@embrapa.br)

Data/Hora: 24/11/2023 - 11:49:51, IP: 200.143.246.150

[SHA256]: 8e776ef03125563e831eaab2850ef6b1f4f4e56149a07a4130282018dc6c0027

*Renata Galhardo Borguini*

### Histórico de eventos registrados neste envelope

24/11/2023 14:57:20 - Envelope finalizado por davyhw76@gmail.com, IP 45.224.120.135

24/11/2023 14:57:20 - Assinatura realizada por davyhw76@gmail.com, IP 45.224.120.135

24/11/2023 14:57:10 - Envelope visualizado por davyhw76@gmail.com, IP 45.224.120.135

24/11/2023 13:26:34 - Assinatura realizada por otniel.freitas@embrapa.br, IP 201.17.83.44

24/11/2023 13:26:27 - Envelope visualizado por otniel.freitas@embrapa.br, IP 201.17.83.44

24/11/2023 11:49:51 - Assinatura realizada por renata.borguini@embrapa.br, IP 200.143.246.150

24/11/2023 11:47:27 - Envelope registrado na Blockchain por ppgan.secretaria@unirio.br, IP 177.192.1.3

24/11/2023 11:47:26 - Envelope encaminhado para assinaturas por ppgan.secretaria@unirio.br, IP 177.192.1.3

24/11/2023 11:41:25 - Envelope criado por ppgan.secretaria@unirio.br, IP 177.192.1.3



Dedico esse trabalho a Vovó Tereza que me criou com todo amor, carinho e cuidado, para que eu chegasse até aqui;

A Shirley, meu maior e melhor exemplo, que nunca me deixou desistir e sempre esteve ombreada comigo, sendo suporte em todos os momentos;

A Hadassa, minha companheira de vida, confidente e parceira de todas as horas;

Às mulheres da minha vida, esse trabalho é de e para vocês!

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por permitir que eu realizasse esse sonho e por me dar suporte e forças em todos os momentos dessa jornada!

Agradeço a minha mãe Shirley, que sempre acreditou, investiu, incentivou e, acima de tudo foi e é exemplo de que o estudo transforma!

Agradeço a vovó Tereza que ao longo desses quase três anos esteve presente comigo, sendo companhia, apoiadora e torcida para que tudo desse certo!

Agradeço a minha amada irmã Hadassa que foi ouvido de todas as queixas e novidades que esse mundo acadêmico me proporcionou!

Agradeço a Valdir, por ser meu parceiro em todas as horas, por me incentivar, ouvir, ajudar, ter tido paciência e ser um verdadeiro e grande suporte nessa caminhada!

Agradeço aos meus amigos que desde o início, quando eu sequer sabia se havia ingressado ou não no Programa torceram e vibraram por mim! Vica, Nat, Tai, Paula, Ana, Nina, Maria, Riva, vocês são os melhores amigos que eu poderia ter!

Agradeço a minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Renata Galhardo Borguini, que é uma mulher incrível, sempre muito doce e gentil, que topou me orientar desde o início, quando eu sequer sabia o que tinha que fazer, dando todo o suporte necessário e não medindo esforços para que durante todo o processo, desde o início à conclusão tudo desse certo! Obrigada por tornar essa caminhada leve e agradável!

Agradeço a toda equipe da EMBRAPA que me acolheu, ensinou, auxiliou, ajudou, socorreu e viabilizou todo o desenvolvimento da Pesquisa. A Luzimar, Manuela, Sidney, Davy, Chintia, Deiziane e Otniel muito obrigada por viabilizarem a realização desse trabalho!

“Não temas, porque Eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.”

Isaías 41:10

## RESUMO

O café é um alimento de grande importância para o Brasil, seja na mesa dos brasileiros, como consumidores, seja para a indústria nacional enquanto commodity. A fraude alimentar pode ser definida quando produtos alimentares são colocados ilegalmente no mercado com intuito de enganar o consumidor para obter maiores ganhos econômicos, podendo ocasionar riscos alimentares para a saúde pública. Por seu alto valor de mercado, o café é um alimento alvo de muitas fraudes, estando entre os sete principais produtos identificados em uma base de dados de fraude de ingredientes alimentares e adulteração economicamente motivada. Como forma de detectar fraudes a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma ferramenta analítica potente, que permite a separação, identificação e determinação de componentes químicos em misturas complexas, apresentando boa sensibilidade, seletividade, resolução e tempo de análise. Assim, o objetivo do presente trabalho foi determinar o perfil de flavonoides e ácidos fenólicos por CLAE a fim de definir e utilizar marcadores de adulteração do café torrado e moído. Para isso, amostras de café arábica, café conilon e sementes de açaí foram submetidas a análises cromatográficas e quimiométricas; amostras de grãos de café arábica e de cascas de café *in natura* e torradas foram submetidas a análises cromatográficas e amostras de grãos de café arábica e grãos de café defeituosos foram adulteradas com casca de café, através da preparação de misturas em diferentes proporções (97:3, 90:10, 80:20% p/p) e, posteriormente, foram submetidas a análises cromatográficas e quimiométricas. Assim foi possível estabelecer que o ácido 4- hidroxibenzóico, a epicatequina e a quercetina também podem ser possíveis marcadores de adulteração de café torrado e moído com semente de açaí, tanto para *Coffea arabica* quanto para *C. canephora*. Cascas de café possuem um importante teor de cafeína e ácidos clorogênicos, incluindo seus seis derivados, podendo ser utilizadas como fontes de tais compostos, sendo um co-produto com valor agregado, além de minimizar impactos ambientais caso fossem descartados. O perfil de flavonoides e ácidos fenólicos foi estudado em amostras puras e misturas de cafés fraudados. Desta forma, o ácido protocatecuico foi identificado como potencial marcador de adulteração do café torrado e moído com suas cascas com baixas concentrações do adulterante (3%).

**PALAVRAS-CHAVE:** Café arábica; cascas de café; semente de açaí; fraude alimentar; flavonoides; ácidos fenólicos

## ABSTRACT

Coffee is a food of great importance for Brazil, whether on the table of Brazilians, as consumers, or for the national industry as a commodity. Food fraud can be defined when food products are illegally placed on the market with the intention of deceiving the consumer to obtain greater economic gains, which may cause food risks to public health. Due to its high market value, coffee is a food target for many frauds, being among the seven main products identified in a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration. As a way to detect fraud, high-performance liquid chromatography (HPLC) is a powerful analytical tool, which allows the separation, identification and determination of chemical components in complex mixtures, presenting good sensitivity, selectivity, resolution and analysis time. Thus, the objective of the present work was to determine the profile of flavonoids and phenolic acids by HPLC in order to define and use adulteration markers of roasted and ground coffee. For this, samples of arabica coffee, conilon coffee and açai seeds were subjected to chromatographic and chemometric analyses; Samples of arabica coffee beans and fresh and roasted coffee husks were subjected to chromatographic analysis and samples of arabica coffee beans and defective coffee beans were adulterated with coffee husks, through the preparation of mixtures in different proportions (97: 3, 90:10, 80:20% w/w) and were subsequently subjected to chromatographic and chemometric analyses. Thus, it was possible to establish that 4-hydroxybenzoic acid, epicatechin and quercetin can also be possible markers of adulteration of roasted and ground coffee with açai seed, both for *Coffea arabica* and *C. canephora*. Coffee husks have an important content of caffeine and chlorogenic acids, including their six derivatives, and can be used as sources of such compounds, being a co-product with added value, in addition to minimizing environmental impacts if they were discarded. The profile of flavanoids and phenolic acids was studied in pure samples and mixtures of fraudulent coffees. In this way, protocatechuic acid was identified as a potential marker of adulteration of roasted and ground coffee with its husks with low concentrations of the adulterant (3%).

**KEYWORDS:** Arabica coffee; coffee husks; açai seed; food fraud; flavonoids; phenolic acids

## LISTA DE FIGURAS

### REVISÃO DE LITERATURA

**Figura 1** - Evolução do consumo interno de café no Brasil.

**Figura 2** - Estrutura básica das principais classes fenólicas.

**Figura 3** - Fluxograma do processamento pós-colheita do café.

**Figura 4** - Esquema ilustrativo com os resíduos gerados durante o processamento do café.

### CAPÍTULO I

**Figura 1:** Biplot da análise de componentes principais (ACP) para amostras de café e semente de açaí realizada a partir do perfil de compostos fenólicos.

**Figura 2.** Resultado da análise discriminante de mínimos quadrados parciais (PLS-DA) de perfis de fenólicos nas amostras de café e na semente de açaí.

**Figura 3.** HeatMap baseado no perfil fenólico de amostras de café e semente de açaí por CLAE em ambas as etapas de extração, livre e hidrolisada. O agrupamento das amostras foi realizado utilizando a clusterização hierárquica de componentes principais (CHCP).

### CAPÍTULO III

**Figura 1.** Biplot da análise de componentes principais (ACP) para amostras de café, grãos de café PVA, cascas e suas misturas, a ACP foi realizada utilizando o perfil de compostos fenólicos.

**Figura 2.** Análise discriminante de mínimos quadrados parciais (PLS-DA) para amostras de café, café PVA, cascas e amostras adulteradas.

**Figura 3.** HeatMap baseado no perfil fenólico de amostras de café, café PVA e casca de café, bem como suas misturas obtidas por CLAE em ambas as etapas de extração, livre e hidrolisada e agrupamento utilizando a clusterização hierárquica de componentes principais (CHCP).

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

**Tabela 1** - Teor de compostos fenólicos encontrados na fração livre dos grãos de café e na semente de açaí torrado e moído (mg/100 g).

**Tabela 2** - Teor de compostos fenólicos encontrados na fração hidrolisada dos grãos de café e na semente de açaí torrado e moído (mg/100 g).

### CAPÍTULO II

**Tabela 1** - Teor de compostos fenólicos (mg/100g) em cascas e grãos de cafés arábica crus e torrados.

### CAPÍTULO III

**Tabela 1** - Perfil fenólico da fração livre de grãos de café, grãos de café PVA, cascas de café e amostras adulteradas.

**Tabela 2** - Compostos fenólicos na fração hidrolisada de grãos de café, grãos de café PVA, cascas de café, amostras adulteradas.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C – Grau Celsius  
µg – Micrograma  
3,4-diACQ – Ácido 3,4 dicafeoilquínico  
3,6-diACQ – Ácido 3,6 dicafeoilquínico  
3-ACQ - Ácido 3 - cafeoilquínico  
4,5-AdiCQ – Ácido 4,5 dicafeoilquínico  
4 - ACQ - Ácido 4 - cafeoilquínico  
5- ACQ - Ácido 5 - cafeoilquínico  
ABIC - Associação brasileira da indústria de café  
ACGs - Ácidos clorogênicos  
ACQs - Ácidos cafeoilquínicos  
AFQs - Ácidos Feruoilquínicos  
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência  
CP - Componente principal  
kg - Quilo  
diACQs - Dicafeoilquínicos  
EDTA - *Edetic acid*  
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*  
g - Grama  
h - Hora  
HCl - Ácido clorídrico  
mg/L – Miligrama por litro  
min - Minuto  
mL - Mililitros  
mL/L – mililitro por litro  
NaOH - Hidróxido de sódio  
NIR - *Near Infrared Reflectance*  
Nm – Nanômetros  
p/p – Peso por peso  
PCR - *Polymerase Chain Reaction*  
PLS-DA - Análise discriminante por mínimos quadrados parciais  
PPCPC - Programa permanente de controle da pureza do café  
PVA - Pretos, Verdes e Ardidos  
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada  
rpm – Rotação por minuto  
S. A. – Semente de açaí  
UFRA - Universidade Federal Rural da Amazônia  
UV/VIS – Ultravioleta Visível  
v/v - Volume de soluto/volume de solução  
WHO – *World Health Organization*  
µm - Micrómetro  
Mm - Milímetros

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>17</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>18</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>18</b>
<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
Economia, Produção e Consumo .....	19
Aspectos Gerais do Café .....	21
Compostos Fenólicos .....	21
Ácidos Clorogênicos .....	23
Cafeína.....	24
Beneficiamento do Café.....	24
Torrefação do café .....	26
Coprodutos do café .....	27
Adulteração.....	30
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	31
Quimiometria.....	32
<b>CAPÍTULO I - Identificação de marcador de adulteração de café torrado e moído com semente de açaí através do perfil de compostos fenólicos obtido por CLAE</b> .....	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO II - Determinação do perfil de compostos fenólicos nas cascas de café arábica através da cromatografia líquida de alta eficiência</b> .....	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO III - Determinação do perfil de compostos fenólicos por HPLC aplicado à identificação de marcadores de adulteração de café torrado e moído pela adição de casca de café</b> .....	<b>67</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL</b> .....	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>87</b>

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café. Sendo o café, uma das bebidas mais populares do mundo, o Brasil é o segundo país que mais consome essa bebida, estando atrás apenas dos Estados Unidos, o líder do ranking. Esse grão possui uma grande importância econômica para o país, sendo o terceiro produto do setor agropecuário mais exportado do Brasil. (SILVA, 2014; SANTOS, 2019, CONAB, 2019; BRASIL, 2023). O cafeeiro pertence à família Rubiaceae e apresenta cerca de oitenta espécies. Embora exista um grande número de espécies de café, somente *Coffea arabica* L. e *Coffea canephora* possuem importância econômica mundial (AGUIAR, 2005).

O café é um cultivo presente em diversas regiões, com uma variedade de climas, relevos, altitudes e latitudes, o Brasil, consegue produzir espécies variadas de grãos, possibilitando assim, atender as diferentes demandas de paladar, e também, de preços, tanto dos consumidores locais, como dos estrangeiros. Assim, o país, tem condições climáticas favoráveis em 15 regiões do território nacional, garantindo cafés variados de Norte a Sul, incluindo as espécies *Coffea arabica* e *C. canephora*, sendo a primeira mais cultivada, nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Bahia e a segunda pelos estados Espírito Santo, Bahia e Rondônia (BRASIL, 2023).

Considerando a importância do café e sua grande popularidade, o nicho de mercado torna-se cada vez mais competitivo, fazendo com que, em muitos casos, haja casos de adulteração do café torrado e moído, com a finalidade de obter lucro econômico (NÚÑEZ, SAURINA, NÚÑEZ, 2021). A fraude alimentar pode ser conceituada por ações que tem por objetivo fraudar o produto por meio da adição ou ajuste de um ingrediente ao produto, empregando componentes proibidos, estranhos, de qualidade e/ou valor inferior. A fraude também pode ser executada por meio da falsificação de rótulos. Ela deturpa a verdadeira origem do produto e, normalmente, é executada visando o ganho econômico, embora também possa gerar impactos negativos na saúde dos consumidores. Quando é executada com o intuito de ganho econômico, a fraude é denominada de adulteração economicamente motivada (SPINK; MOYER, 2011).

No caso do café, a sua adulteração ocorre, principalmente, pela adição de outros produtos que possuem um valor agregado inferior e, que, ao mesmo tempo, possuam semelhanças com o café torrado e moído, como, o tamanho da sua partícula, sua textura e sua coloração (COUTO *et al.*, 2023). No Brasil, as impurezas ou misturas encontradas, com maior frequência, no café torrado e moído são as cascas e paus do próprio cafeeiro, milho, cevada,

triguilho, açúcar mascavo e soja, entre outras. A adição de sementes de açaí e triticales já foram citadas como possíveis adulterantes (ASSAD *et al.*, 2002; DOMINGUES *et al.*, 2014).

As cascas de café representam, aproximadamente, 40 % do fruto maduro, sendo geradas em grande volume durante o beneficiamento do café. Elas são geradas a partir da etapa de despulpamento e têm sido utilizadas para adulteração do café torrado e moído (TAVARES *et al.*, 2012). A semente de açaí também é um resíduo gerado em outra indústria, no Norte do Brasil, a indústria do açaí. Sua semente equivale a, aproximadamente, 80 % do fruto amazônico e tem sido um problema, uma vez que, seu descarte não possui um sistema de coleta, tratamento e/ou disposição final adequados (GUERREIRO *et al.*, 2017), também sendo empregada para a adulteração do café.

A Portaria SDA nº 570, de 9 de maio de 2022 é a legislação brasileira que estabelece o padrão oficial de classificação do café torrado. Como parâmetro de qualidade do café, essa portaria estabelece como 1% o percentual máximo permitido do somatório de matérias estranhas e impurezas (grãos ou sementes de outras espécies vegetais, areia, pedras, torrões e demais sujidades; elementos extrínsecos tais como cascas, paus e outros detritos provenientes do próprio cafeeiro), e a ausência de elementos estranhos (matérias estranhas ou impurezas indicativas de fraude, tais como, grãos ou sementes de outros gêneros, corantes, açúcar, caramelo e borra de café solúvel ou de infusão), as quais são indicativas de fraude alimentar (BRASIL, 2022).

Para identificação dessas fraudes no café, o método oficial utilizado é a microscopia, a qual consiste na preparação de lâminas com reagentes químicos, e a quantificação das impurezas baseadas na comparação do percentual do extrato aquoso da amostra que está sendo analisada, com o do extrato aquoso do café puro. No entanto essa técnica possui algumas desvantagens, sendo demorada, cara, destrutiva, devido aos reagentes químicos empregados e de baixa confiabilidade, uma vez que depende da experiência do analista (ASSAD *et al.*, 2002; COUTO *et al.*, 2023).

Outras técnicas vêm sendo empregadas para a detecção de fraude alimentar no café torrado e moído, sendo a espectroscopia e cromatografia, amplamente empregadas. A cromatografia é, atualmente, uma das técnicas analíticas mais versáteis utilizadas para determinar diferentes tipos de fraude. através da combinação de colunas, fases móveis e detectores é possível detectar e quantificar diferentes compostos orgânicos voláteis ou não com diferentes polaridades e pesos moleculares em concentrações até traços. Para investigação de adulteração do café por adição de elementos estranhos ou impurezas, a cromatografia vem sendo bastante utilizada através da investigação de carboidratos, (MARTINS *et al.*, 2018;

FERREIRA *et al.*, 2021; COUTO *et al.*, 2023) porém a investigação do perfil de flavonoides e ácidos fenólicos ainda não foi investigada. O uso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) através da determinação de flavonoides e ácidos fenólicos pode ser uma ferramenta interessante para a detecção de adulteração do café torrado e moído, uma vez que além de detectar e quantificar o adulterante presente do café, também poderá fornecer um perfil da substância adulterante, sendo útil para a investigação deste em outras áreas.

A presente Dissertação de Mestrado foi elaborada no formato de capítulos, contendo artigos científicos de acordo com as Normas para Redação de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição (PPGAN) da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO) estabelecidas e aprovadas pelo Colegiado PPGAN em 14 de maio de 2019. Dessa forma, a dissertação está seccionada em uma breve revisão de literatura e três capítulos. A Revisão de Literatura apresenta uma breve revisão bibliográfica da produção científica disponível sobre os principais temas abordados ao longo do trabalho com a finalidade de apresentar os principais conceitos que irão nortear as ideias subsequentes, destacando-se aspectos do café, adulteração alimentar e métodos analíticos que visam identificar possíveis fraudes, especialmente a cromatografia líquida de alta eficiência.

O capítulo I apresenta o primeiro artigo original, o qual tem como objetivo identificar marcadores de adulteração, para as diferentes amostras puras das espécies de cafés, *Coffea arabica* e *C. canephora*, torrados e moídos com sementes de açaí. O capítulo II, apresenta o perfil de flavonoides e ácidos fenólicos encontrado nas cascas de cafés, vislumbrando sua possível utilização como marcador de forma a gerar valor agregado a esse coproduto da indústria do café. Já o capítulo III tem como objetivo detectar possível adulteração de café arábica torrado e moído com suas cascas, em diferentes níveis de adulteração, através do perfil de flavonoides e ácidos fenólicos obtidos através da CLAE.

## **JUSTIFICATIVA**

No Brasil, o método oficial utilizado, até o momento, para análise e fiscalização de qualidade e, possíveis adulterações, no café torrado e moído é a microscopia óptica, um método defasado, com determinadas limitações. Visando atender desafios que os órgãos reguladores brasileiros enfrentam, como é o caso da fiscalização do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA) e, também, da indústria cafeeira, representada pela ABIC, no que tange a identificação e quantificação de adulterantes do café torrado e moído com impurezas do próprio cafeeiro, como as cascas do café e, também, com os novos adulterante encontrados, como as sementes de açaí, material abundante na região norte do país, existe demanda para o desenvolvimento de métodos analíticos eficientes, precisos e robustos. Com o intuito de garantir um produto de qualidade, isento de adulterantes e impurezas, e seguro para o consumidor final, se faz necessário a utilização de métodos analíticos como a CLAE, que apresentem maior robustez, para detecção da adição de adulterantes em café torrado e moído.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Definir marcadores de adulteração de café torrado e moído com cascas de café e sementes de açaí, por meio da determinação de flavonoides e ácidos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Definir o perfil de flavonoides e ácidos fenólicos de diferentes espécies de café (arábica e conilon);

Definir o perfil de flavonoides e ácidos fenólicos de cascas de café; Definir o perfil de flavonoides e ácidos fenólicos de sementes de açaí.

## REVISÃO DE LITERATURA

### Economia, Produção e Consumo

O café ocupa uma posição econômica muito importante para o Brasil, que lidera a sua produção mundial, seguido de Vietnã e Colômbia, que juntos são responsáveis por 56% da safra mundial. No ranking das exportações totais do país, no período de janeiro a agosto de 2023, o café não torrado ocupou a 12ª posição, sendo responsável por 1,97% na participação das exportações totais, movimentando 4.426,47 milhões de dólares. Quando avaliado as exportações do setor agropecuário, o café é responsável por 7,72% das exportações agropecuárias, ocupando a terceira posição no ranking, estando atrás apenas da soja e do milho não moído. Os principais estados do Brasil que exportam o grão de café são Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia e Goiás. Estados Unidos (17%), Alemanha (14%), Itália (8,9%), Bélgica (6,6%) e Japão (6,3%) são os cinco primeiros países que mais importam o grão de café do Brasil (BRASIL, 2023).

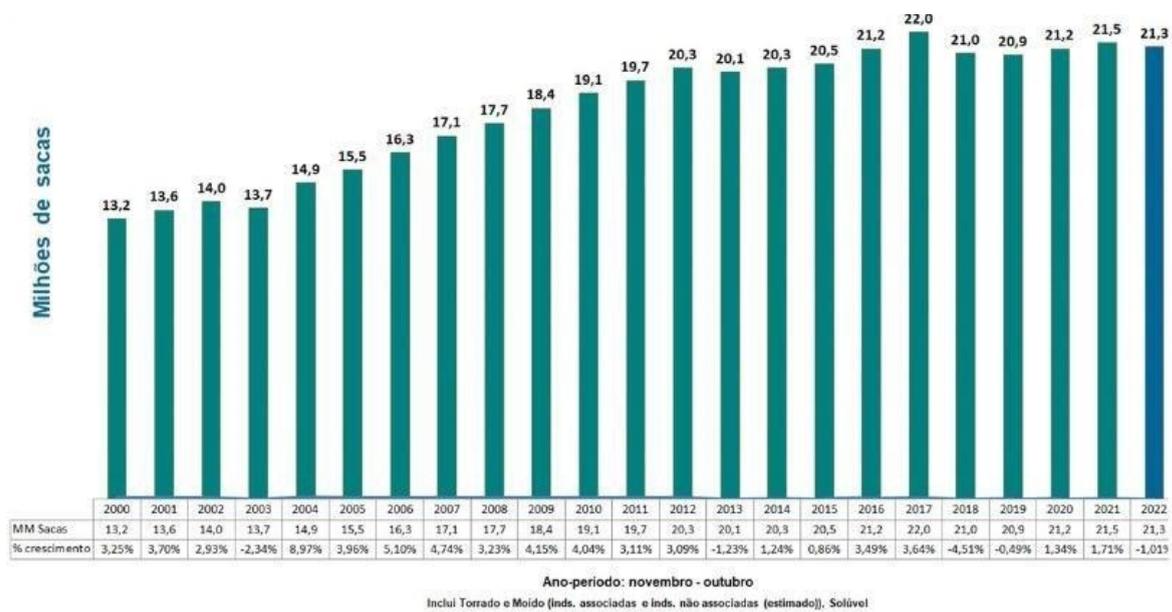
Estima-se que a produção de café para a safra de 2023-2024 aumente em 6,8% a produção global, para a espécie *Coffea arabica*, com um volume físico de 96,3 milhões de sacas de 60kg. Já a safra prevista para a espécie *Coffea canephora*, estima-se que haja um decréscimo de, aproximadamente, 1% com um volume físico de 78 milhões de sacas de 60 kg. Assim, a safra total mundial de café estimada para o ciclo de 2023-2024, incluindo as duas espécies de cafés citadas, totalizará 174,3 milhões de sacas de 60 kg, sendo 55% de *C. arabica* e 44,5% de *C. canephora* (CONSÓRCIO PESQUISA CAFÉ, 2023).

O Brasil, que tradicionalmente é o maior produtor mundial de café do mundo, para a safra de 2023-2024, tem uma produção total prevista, somando-se as duas espécies de café, 54,74 milhões de sacas, volume que equivalerá a 31,4% da safra mundial, sendo 37,93 milhões de sacas de *C. arabica*, e 16,81 milhões de *C. canephora*. Na sequência, destaca-se o Vietnã, sendo o segundo maior produtor de café em nível mundial, o qual deverá ofertar 31,3 milhões de sacas, das duas espécies, as quais corresponderão a aproximadamente 18% da produção mundial. E, em terceiro lugar, a Colômbia, produtor apenas da espécie *C. arabica*, tem a sua safra estimada em 11,6 milhões de sacas, a qual corresponderá a um percentual de apenas 6,6% em relação à safra mundial acumulada das duas espécies (CONSÓRCIO PESQUISA CAFÉ, 2023).

De acordo com *European Coffee Federation* (2023) o consumo mundial de café aumentou no período de 2020 a 2022, sendo a Europa e a Ásia-Pacífico responsáveis por 60% desse crescimento. O continente Europeu, no ano de 2022, conseguiu atingir os níveis de consumo pré pandemia de COVID 19, no entanto, obteve um crescimento escasso de 0,1%. A América do Norte também ultrapassou os níveis de consumo pré pandemia, com crescimento de 1,3%. A região Ásia Pacífico apresentou um melhor padrão de crescimento, com aumento do consumo de 4%.

O Brasil no ano de 2022 manteve a posição de segundo maior consumidor de café no mundo, sendo responsável por 13% do consumo mundial total, estando atrás apenas dos Estados Unidos, país que consumiu 1,66 milhões de toneladas no mesmo ano, valor que representa 16% do consumo mundial de café. Com relação ao consumo per capita no Brasil, tem-se que cada indivíduo consumiu uma média de 4,77 kg de café torrado por ano (BIC, 2022; EUROPEAN COFFEE FEDERATION, 2023).

Comparado ao ano de 2021, no período de novembro de 2020 a outubro de 2021, houve uma pequena queda no seu consumo, de aproximadamente 1,61% (Figura 1). Isto evidencia a grande importância que o café tem para os brasileiros e para a indústria nacional, uma vez que, apesar da crise econômica oriunda da pandemia, o consumo manteve uma tendência e seguiu seu ritmo, mesmo com uma leve queda (ABIC, 2022).



Fonte: ABIC (2023)

Figura 1. Evolução do consumo interno de café no Brasil.

## Aspectos Gerais do Café

O café é originário do continente africano e desde então tem se disseminado pelo mundo. Botanicamente, pertence à família *Rubiacea*, gênero *Coffea*. Na literatura, há registros, atualmente, de mais de 120 espécies. Economicamente, apenas três espécies se destacam, que são: *C.arabica*, *C.canephora* e, em menor escala, *C.liberica*, sendo a primeira, a espécie mais cultivada (SOUZA *et al.*, 2004; SANTOS, 2019). A espécie *C.arabica* destaca-se por apresentar melhor qualidade, possuir aroma marcante e sabor adocicado, originando uma bebida de maior valor comercial, alcançando preços superiores ao *C.canephora*. Esta, produz uma bebida considerada de sabor neutro, sendo muito utilizado para misturas ou blends na indústria do café solúvel, por possuir maior teor de sólidos solúveis e apresentar um maior rendimento (FERNANDES *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2004).

Por possuir muitas variedades e espécies, é comum descreverem "*Coffea canephora*" como "*Coffea robusta*", no entanto "robusta" se trata de uma variedade ou subvariedade da espécie *Coffea canephora*, sendo utilizada muitas vezes para fins comerciais. Outro sinônimo utilizado é "Conilon". Essa é uma variedade diferente de *Coffea canephora*, a qual é muito cultivada no Brasil com diferentes características químicas e sensoriais (FARAH; FERREIRA, 2015).

Diversos fatores influenciam as características físicas e a composição química do grão de café, podendo-se destacar questões genéticas, ambientais, geográficas, climáticas, nutricionais, manejo da lavoura, colheita e preparo. Desde a sua formação, que inicia na flor até a maturação, o fruto do café passa por várias fases – o crescimento e granação, o amadurecimento, a senescência e seca - cada uma delas de importância na obtenção de cerejas saudáveis e grãos. Quando maduro, a morfologia da semente do café se dá por uma casca (epicarpo ou exocarpo), que é a parte mais externa, a polpa (mesocarpo), que compreende uma polpa carnuda em frutos maduros e o pergaminho (endocarpo), a película prateada ou *silverskin* (espermoderma), que é o revestimento das sementes e a semente (endosperma) (FARAH; FERREIRA, 2015; MESQUITA 2016; SANTOS, 2019).

## Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos (CF) são um grupo de substâncias originadas a partir de metabólitos secundários das plantas, podendo estar presentes em sementes, flores, raízes e frutas. Eles são essenciais para o crescimento, reprodução, sistema de defesa, adaptação ao

ambiente e função estrutural das plantas, podendo também contribuir com suas características organolépticas. Sua formação pode ocorrer a partir de condições de estresse, como infecções, ferimentos, radiação entre outros (ANGELO; JORGE, 2007; ROCCHETTI *et al.*, 2022; ESEBERRI *et al.*, 2022).

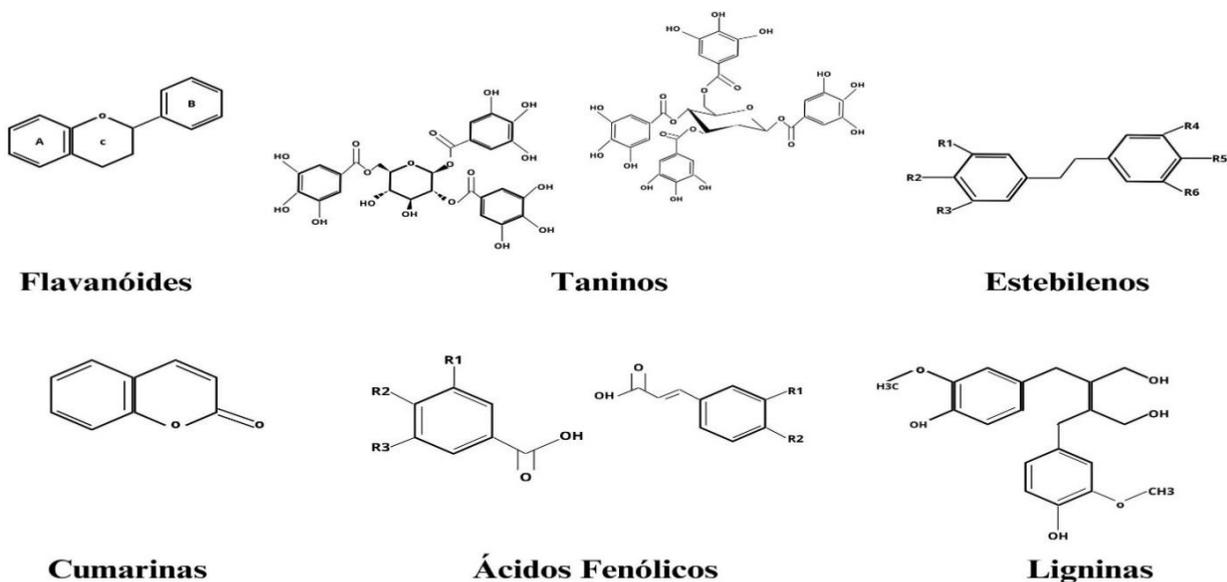
A síntese dos CF Sua síntese está associada, principalmente, a rota bioquímica que utiliza o ácido chiquímico com precursor (FERREIRA; MARTINS; BARROS, 2017). Quimicamente, os CF possuem em sua estrutura um anel aromático, unidos a um ou mais grupos hidroxílicos (ANGELO; JORGE, 2007; ROCCHETTI *et al.*, 2022), possuindo uma estrutura muito variável (ANGELO; JORGE, 2007).

Sua classificação pode variar, podendo ocorrer de acordo como pouco distribuídos na natureza, polímeros e largamente distribuídos na natureza (RIBÉREAU-GAYON, 1968), de acordo com o número e o arranjo dos átomos de carbono, sendo classificados em flavonoides e não flavonoides (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; DE LA ROSA, *et al* 2019) ou como livres, conjugados a açúcares e compostos de baixo peso molecular e fenólicos ligados insolúveis (ACOSTA-ESTRADA; GUTIÉRREZ-URIBE; SERNA-SALDÍVAR, 2014; SHAHIDI; YEO, 2016).

Mais de 8000 compostos fenólicos foram identificados, com estruturas químicas e atividades diversas (SILVA *et al.*, 2010), destacando-se, principalmente os flavonoides, taninos, estibenos, cumarinas, ácidos fenólicos e ligninas (ROCCHETTI *et al.*, 2022) (Figura 2). Dentro da classificação dos flavonóides e ácidos fenólicos é possível observar uma subclassificação, como é possível observar na Figura 2.

O amplo estudo dos compostos fenólicos se dá, especialmente, pelas alegações de algumas atividades benéficas que eles possuem, a saber, propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, antitumorais e antimicrobianas, sendo a primeira, a mais estudada (ANGELO; JORGE, 2007; SHAHIDI; YEO, 2016; ROCCHETTI *et al.*, 2022). A atividade

antioxidante de compostos fenólicos ocorre, principalmente, devido às suas propriedades de óxido-redução, as quais podem apresentar um importante papel na absorção e neutralização dos radicais livres (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).



Fonte: Autoria própria, adaptado de Rocchetti *et al.* (2022)

Figura 2. Estrutura básica das principais classes fenólicas.

### Ácidos Clorogênicos

Os ácidos clorogênicos (ACGs) são os principais compostos encontrados no café e têm sido estudados há mais de um século como os principais componentes da fração fenólica dos grãos de café verde. Seu conteúdo varia de acordo com a espécie, variedade e, também, com a torra, sendo termo sensíveis, sofrendo degradação durante a torrefação, produzindo assim ácidos fenólicos livres (MOREIRA, TRUGO, DE MARIA, 2000; FARAH *et al.*, 2001; FARAH, DONANGELO 2006).

O termo ACG, atualmente é utilizado para designar uma família de ésteres formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com o ácido cafeico, ferúlico ou p-cumárico. Os principais grupos de ACGs são os cafeoilquínicos (ACQs) - éster do ácido cafeico com o ácido quínico, os feruloilquínicos (AFQs) - éster do ácido ferúlico com o ácido quínico e os dicafeoilquínico (diACQs) - éster de dois resíduos do ácido cafeico com um de ácido quínico, sendo cada um composto por três isômeros constitucionais, sendo o grupo ACQs o mais abundante na natureza (MOREIRA, TRUGO, DE MARIA, 2000; FARAH *et al.*, 2001; FARAH, DONANGELO 2006).

Os CGAs são fundamentais para a formação do aroma do café torrado e têm grande influência sobre a qualidade final. Além disso, possuem diversos efeitos benéficos à saúde,

sendo associados, principalmente, a potente atividade antioxidante desses compostos. Algumas das propriedades farmacológicas *in vitro* e *in vivo* estudadas são as atividades hipoglicêmica, antiviral, hepatoprotetora e imunoprotetora (FARAH, DONANGELO 2006; PERRONE *et al.*, 2007).

## **Cafeína**

A cafeína é um alcalóide, amplamente encontrado em sementes de café. Também pode ser encontrada em folhas de chá verde, cacau, guaraná e erva-mate. Uma xícara de café pode conter em média 80 mg de cafeína, enquanto uma lata de coca-cola em torno de 34-41 mg. Possui uma grande atividade biológica, apresentando ação farmacológica variada provocando, dentre outros efeitos, alterações no sistema nervoso central, sistema cardiovascular e homeostase de cálcio (DE MARIA, MOREIRA, 2007).

Sua quantidade no café varia de acordo com uma série de fatores como a variedade da planta, o método de cultivo, condições de crescimento, além de aspectos genéticos e sazonais. Na bebida, sua quantidade pode variar de acordo com a quantidade de pó, o tipo do café (verde, torrado ou instantâneo, descafeinado ou regular) e o processo utilizado no seu preparo (CAMARGO, TOLEDO, 1998).

## **Beneficiamento do Café**

A produção de sementes de café é constituída por diversas etapas, as quais, uma das mais importante é o seu beneficiamento (GIOMO, RAZERA, GALLO, 2004). Essa etapa consiste em um conjunto de operações que visam obter lotes homogêneos e que atendam aos padrões comerciais dos grãos de café (DA SILVA, MORELI, JOAQUIM, 2015). Após a colheita do fruto do café, os mesmos são processados com a finalidade de separar as sementes, do resto da fruta (SANTOS, 2019). Este processo pode ocorrer por duas vias, a seca e a úmida (Figura 3) (MESQUITA *et al.*, 2016; DURÁN *et al.*, 2017; SANTOS, 2019).

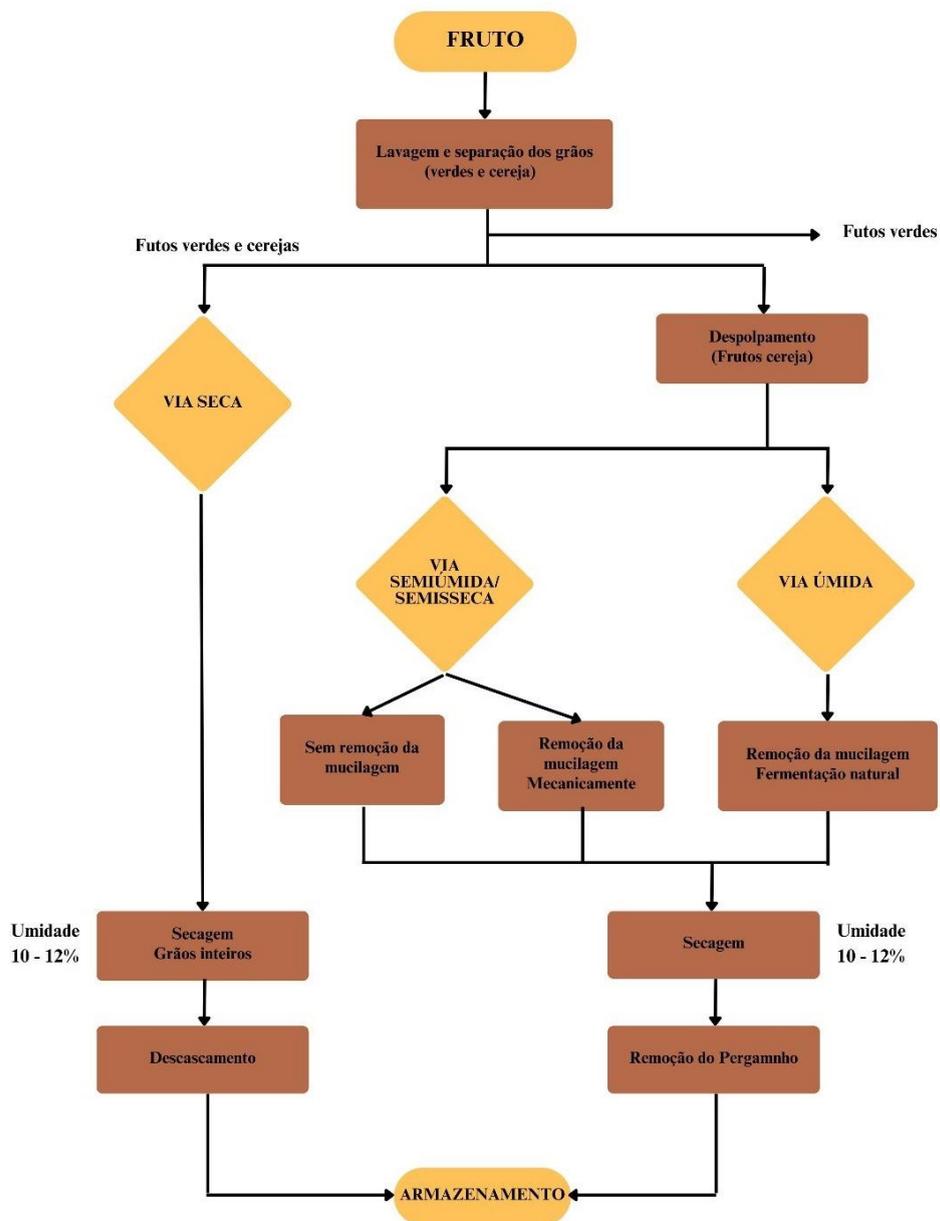
A via seca é o método mais difundido e utilizado no Brasil (MESQUITA *et al.*, 2016). Esse método consiste na secagem do café, em, basicamente, todos os estados de maturação, na sua forma íntegra, em grandes terreiros abertos expostos ao sol ou em secadores mecânicos. (MESQUITA *et al.*, 2016; DURÁN *et al.*, 2017; SANTOS, 2019; KLINGEL *et al.*, 2020). A

duração da secagem pode variar de 1 a 2 semanas, até que a umidade chegue a 10 - 12%, para evitar o crescimento de microrganismos (FARAH, 2009; FARAH, SANTOS, 2015). Após

secos, os frutos são limpos, o pericarpo é retirado – polpa e pergaminho -, deixando a mucilagem (SANTOS, 2019; KLINGEL *et al.*, 2020). Os lotes de cafés obtido por este processo, após a secagem, são denominados Café Natural (MESQUITA *et al.*, 2016).

A via úmida é um método mais sofisticado e, geralmente, rende uma bebida de melhor qualidade. Existem algumas variações nesse método, mas geralmente, apenas frutos maduros – fruto cereja - são utilizados. Os grãos, após serem lavados e separados, passam por um processo de despulpamento. Em seguida, são submetidos a um processo de fermentação, a qual pode ocorrer naturalmente, ou adicionando-se enzimas ou microrganismos, com uma duração de 12 h a 36 h. Nesse processo ocorre a remoção do que sobrou do mesocarpo – polpa - e uma parte da película prateada. Em seguida, os grãos são lavados, submetidos à secagem e, se houver algum resquício de mucilagem, estes são removidos mecanicamente (DURÁN *et al.*, 2017; SANTOS, 2019). Embora essa via otimize o uso de terreiros e secadores, graças à redução do volume e do tempo para a secagem ser concluída, ele requer um grande volume de água, utilizando 6000 litros por hora (MESQUITA *et al.*, 2016; DURÁN *et al.*, 2017).

Existe também uma via intermediária, a via semi-úmida, que combina os dois métodos anteriores. Assim como no método úmido, o café é lavado, separado e despulpado, no entanto não passa pelo processo de fermentação, assim a mucilagem não é removida. Posteriormente, esses grãos são submetidos ao processo de secagem (DURÁN *et al.*, 2017; SANTOS, 2019).



Fonte: Autoria própria, adaptado de DURÁN *et al.*, 2017

Figura 3. Fluxograma do processamento pós-colheita do café.

### Torrefação do café

Durante a torrefação, centenas de compostos químicos são produzidos, resultando em combinações que fornecem o sabor e aroma característicos do café. A qualidade final da bebida está diretamente relacionada à composição dos grãos torrados, pela qualidade da matéria-prima e pelas condições de processamento após a colheita. O grau de torra do café, influencia diretamente no seu sabor, além de determinar como o grão foi torrado, definindo assim os vários compostos que são extraídos durante a formação da bebida (MELO, 2004).

O processo de torrefação do café beneficiado ocorre em três etapas, a secagem, a torrefação e o esfriamento. Na secagem, com o aumento da temperatura interna do grão, ocorre perda de umidade, e, também, liberação de compostos voláteis, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da massa. Nessa etapa há mudança da coloração verde para uma cor amarelada. Na etapa de torrefação ocorrem reações exotérmicas de pirólise, as quais ocasionam a modificação da composição química do grão, por meio da liberação de grandes quantidades de gás carbônico. Aqui pode ser notada a mudança de coloração do marrom claro, para um marrom mais escuro, graças a Reação de Maillard, onde ocorre a caramelização dos açúcares. No último estágio, ocorre o resfriamento imediato dos grãos por meio de uma injeção de ar frio ou aspersão de água (BOTELHO, 2012; CARNEIRO, 2021).

Esse processo ocorre em torradores com troca de calor por condução e por convecção. No torrador por condução, a troca de calor ocorre por meio da superfície metálica aquecida de uma cuba, com formato esférico, cônico ou cilíndrico, já no torrador por convecção, empregam-se misturas de gases ou ar, aquecidas a temperaturas próximas de 450 °C. Tempo de execução, temperatura do produto e perda de massa são três variáveis fundamentais nesse processo, pois influenciarão diretamente as condições do produto final (DA SILVA, MORELI, JOAQUIM, 2015).

### **Coprodutos do café**

A produção de resíduos sólidos oriundos das indústrias, da produção agrícola, dos seres humanos e dos animais, tornou-se uma questão importante no que diz respeito a poluição ambiental em todo o mundo (CAPANOGLU, NEMLI, TOMAS-BARBERAN, 2022). A indústria cafeeira, durante as suas etapas de produção, gera uma grande quantidade de resíduos, (KLINGEL *et al.*, 2020; FRANCHI, DA SILVA, BARBOSA, 2022; LEE *et al.*, 2023) os quais podem ultrapassar 10 milhões de toneladas em todo o mundo (ECHEVERRIA, NUTI, 2017). Estes podem impactar negativamente, nas questões ambientais, por possuírem caráter tóxico, caso não sejam tratados de forma adequada (FRANCHI, DA SILVA, BARBOSA, 2022; LEE *et al.*, 2023).

Apesar de escassos, alguns estudos sobre os coprodutos do beneficiamento do café existem desde o início do século XX, especialmente, os com aplicação como ingredientes de rações animais e compostagem (CANGASSU *et al.*, 2021). Diante da atual demanda, esforços estão sendo empenhados para que soluções sustentáveis sejam empregadas e esses coprodutos venham ser utilizados como matérias-primas para a produção de novos produtos com valor

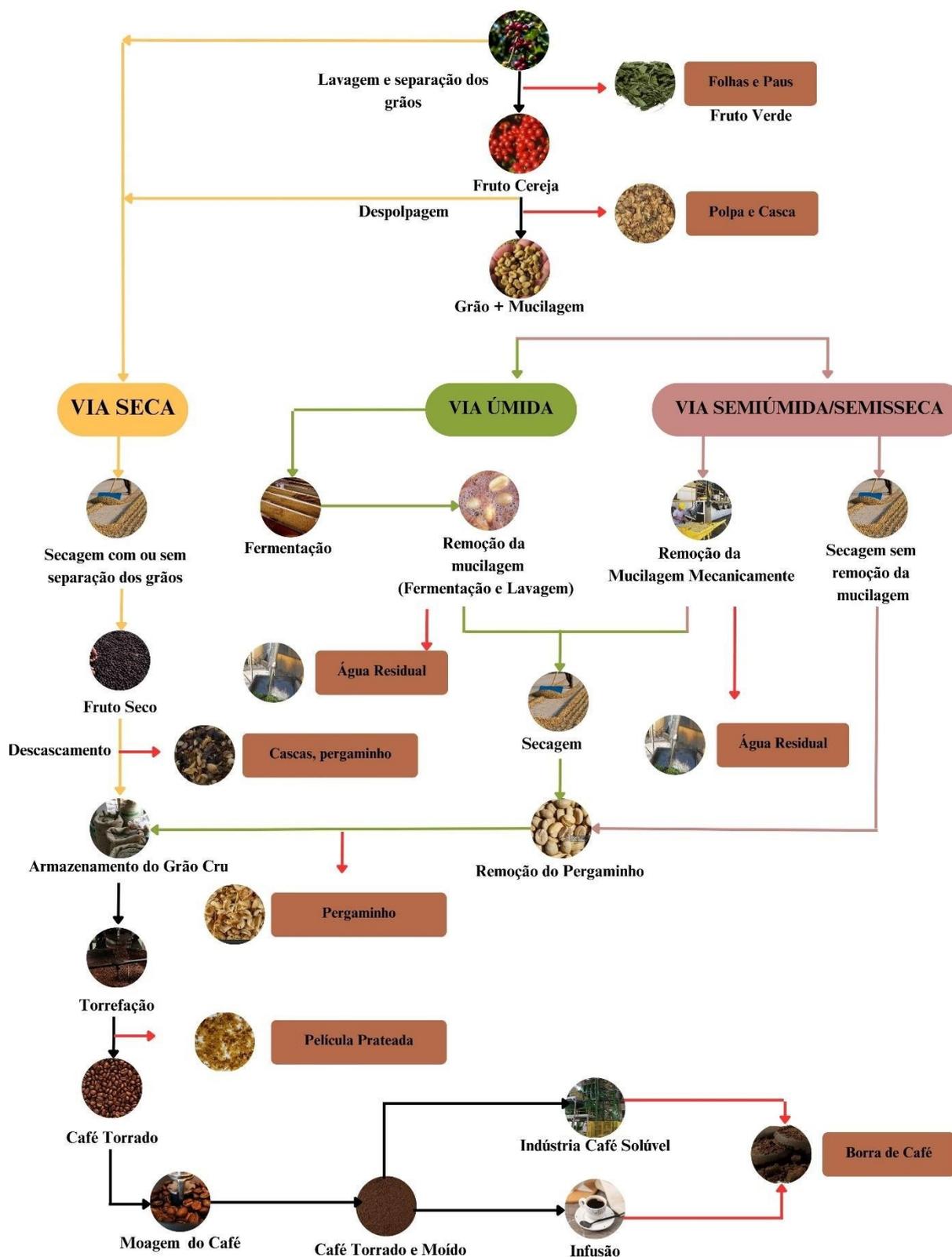
agregado (CANGASSU *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2023). Como exemplo, Klingel *et al.* (2020) apresentaram em sua revisão uma série de novos produtos contendo coprodutos do café no setor de alimentos e sua classificação legal atual na União Europeia.

Os resíduos da indústria do café, são derivados das mais diversas etapas do seu beneficiamento, desde sua colheita, processamento, torrefação, fermentação até a indústria do café solúvel (DURÁN *et al.*, 2017; KLINGEL *et al.*, 2020; LESTARI *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2023). Quando o café é colhido para as etapas de separação e lavagem, galho e folhas são geradas como resíduos. Em seguida, no despulpamento as cascas e polpas são obtidas como resíduos. No processamento por via seca, são gerados apenas coprodutos secos, que são as cascas, polpas e pergaminhos. Na via úmida e semi úmida, além dos coprodutos secos – cascas, polpas e mucilagem -, também são gerados resíduos líquidos oriundo da etapa de fermentação para a retirada da mucilagem e da lavagem. No processo de torrefação, a película prateada é obtida. Por fim, após torrado e moído, na produção do café solúvel, tem-se a formação da borra de café (DURÁN *et al.*, 2017) (Figura 4).

A partir da demanda gerada, os coprodutos da indústria do café, receberam a atenção especial de pesquisadores, os quais conduziram estudos com esses produtos. Com isto, foi possível entender que esses produtos possuem um grande potencial para serem utilizados como ingredientes funcionais, como aditivos em produtos alimentícios, devido à alta concentração de compostos antioxidantes (DURÁN-ARANGUREN *et al.*, 2021; LESTARI *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2023).

Durán-Aranguren *et al.* (2021) apresentaram como resultados, a aplicação de coprodutos do café, utilizados como compostos bioativos, especialmente na área alimentar, transformações microbianas, aplicações ambientais, com ênfase em produções de bioabsorventes, mas poucas em pesticidas e biocatalisadores, biocombustíveis de processos termoquímicos e materiais na construção civil.

## COPRODUTOS DA INDÚSTRIA DO CAFÉ



Fonte: Autoria própria, adaptado de DURÁN *et al.*, 2017

Figura 4. Esquema ilustrativo com os resíduos gerados durante o processamento do café.

Lee *et al.* (2023) apresentaram em sua revisão compostos presentes nos coprodutos do café, os quais podem agregar valor, em suas futuras aplicações, podendo citar biocombustíveis, bio-açúcares, bio-óleos, compostos bioativos, enzimas e ácidos orgânicos, biopolímeros, carotenóides, biossorbentes, antioxidantes, biocompósitos materiais fototérmicos, catalisadores para criação de nanopartículas e couro sintético.

## **Adulteração**

A fraude alimentar pode ser definida com um engano ilegal conduzido para obter ganhos econômicos, podendo ocasionar riscos alimentares para a saúde pública. Há indícios de que essa prática ocorra desde a antiguidade. Uma subcategoria da fraude alimentar é a adulteração economicamente motivada, esta consiste na substituição ou adição intencional e fraudulenta de determinada substância em um produto com o objetivo de aumentar seu valor econômico ou reduzir seu custo de produção (SPINK, MOYER, 2011; SPINK *et al.*, 2019).

Embora não haja dados bem estimados, há indícios de que a indústria e os consumidores juntos percam entre 10-15 milhões de dólares por ano devido a ações de fraude alimentar (GODEFROY *et al.*, 2020). Com o passar do tempo, vários métodos foram desenvolvidos para detectar as mais diversas variedades de fraudes, estes métodos evoluíram conforme houve o aumento da demanda e novas tecnologias, também foram criadas (SANTOS, 2019).

Quanto à adulteração de café, há relatos que essa prática ocorre desde o início do século XVIII. A espécie *C. arabica* foi a que mais sofreu processos de adulteração graças a sua oferta limitada e seu alto valor comercial (SANTOS, 2019). Tibola *et al.* (2018) identificaram o café como o quarto alimento mais adulterado do Brasil entre 2007 e 2017, estando atrás apenas de leite e derivados, óleos e bebidas, como sucos e cerveja.

Uma série de alimentos foram manipulados ao longo da história com a finalidade de adulterar o café, como os cereais, leguminosas, raízes, outras sementes, oleaginosas e frutas (FERREIRA *et al.*, 2021). Nos últimos vinte anos, alguns dos adulterantes mais estudados são milho, cevada, soja, trigo, arroz e chicória. Isto se dá, provavelmente, pelo baixo custo, semelhança de textura e, quando torrados, são mascarados pela absorção e aderência das partículas mais finas do café torrado e moído. Outros adulterantes menos comuns são sementes de açaí, grão de bico, feijão, amido, triticale, açúcar mascavo, tamarindo, batata, noz, carvalho, figo, cacau, ervilha, aveia, tamareira e centeio (COUTO *et al.*, 2023).

Além destes, a espécie *C. canephora* e resíduos de café obtidos através das etapas do seu beneficiamento, como suas cascas, pergaminho, polpa, palitos, película prateada,

mucilagem e borra também são utilizados para a adulteração do café torrado e moído. Esses elementos por fazerem parte da planta do café, podem dificultar sua detecção por ferramentas analíticas, por possuírem semelhanças químicas, assim sendo muito utilizados para a adulteração (COUTO *et al.*, 2023).

A primeira legislação que surgiu para tentar restringir, especificamente, a adulteração do café foi a Lei Britânica de Adulteração do Café, aprovada em 1718. Esta estabeleceu penas monetárias para quem adulterasse o café, além de tornar ilegal a sua degradação (SANTOS, 2019; FERREIRA *et al.*, 2021). No Brasil, a legislação vigente que estabelece o padrão oficial de classificação do café torrado é a Portaria SDA Nº 570, de 9 de Maio de 2022. Esta determina o limite máximo de 1% do somatório de matérias estranhas e impurezas e a ausência de elementos estranhos no café. Além disto, define matérias estranhas como os corpos ou detritos de qualquer natureza, estranhos ao produto, tais como grãos ou sementes de outras espécies vegetais, areia, pedras, torrões e demais sujidades e impurezas como os elementos extrínsecos tais como cascas, paus e outros detritos provenientes do próprio cafeeiro.

Algumas indústrias são cuidadosas com suas marcas e priorizam a entrega de alimentos autênticos aos seus consumidores. Tendo em vista essa preocupação, elas tendem a se organizar em grupos ou associações, em que recomendam métodos de análises e, também, realizam análises frequentes dos alimentos comercializados no mercado, desta forma, acabam transmitindo confiança ao consumidor e sendo uma opção de prevenção a adulterações (TIBOLA *et al.*, 2018). No Brasil, existe a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), que trabalha com a criação de Programas de Certificação. Em 2023, a ABIC uniu o selo de Pureza e Qualidade com a finalidade de manter o aperfeiçoamento do processo industrial, produzindo um produto melhor, mas, também, para assegurar consistência da qualidade e pureza do café.

## **Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

Ao longo do tempo, alguns métodos foram desenvolvidos e, com o passar dos anos foram sendo aprimorados, com a finalidade de detectar possíveis adulterantes em alimentos e garantir a sua autenticidade. Métodos microscópicos, espectroscópicos, cromatográficos e baseados em DNA são utilizados para realizar essa avaliação. (FERREIRA *et al.*, 2021).

De acordo com Moore, Spink e Lipp (2012) as principais metodologias utilizadas para detectar adulteração de alimentos são a cromatografia líquida e a espectroscopia. Couto *et al.*, (2023) destacaram que, nos últimos vinte anos, cerca de vinte técnicas diferentes foram

utilizadas para a detecção de adulterantes no café, sendo que os métodos espectroscópicos e cromatográficos estão entre as cinco principais (COUTO *et al.*, 2023).

A cromatografia é um método analítico, amplamente empregado, o qual permite a separação, identificação e determinação de componentes químicos em misturas complexas. Essa separação ocorre com base nas diferenças de velocidade nas quais os compostos são transportados através de uma fase fixa estacionária por uma fase móvel, a qual pode ser líquida ou gasosa. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o tipo mais versátil e mais amplamente empregado de cromatografia por eluição, sendo muito utilizada para separar e identificar substâncias em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos (SKOOG *et al.*, 2020).

Seu funcionamento se dá por uma fase móvel, que é um solvente líquido, o qual contém a amostra na forma de uma mistura de solutos. O tipo de cromatografia líquida de alta eficiência é geralmente definido pelo mecanismo de separação ou pelo tipo de fase estacionária. Seu sistema é composto por um reservatório de solvente, uma bomba, um injetor (manual ou automático), uma coluna, um detector e um computador para aquisição e processamento de dados (SANTIAGO, 2014).

Atualmente, a CLAE apresenta boa sensibilidade, seletividade, resolução e tempo de análise, devido, especialmente, aos avanços conquistados em instrumentação e informática ao longo do tempo. Uma das principais melhorias consiste na evolução quanto à forma e ao tamanho das partículas da fase estacionária. O desenvolvimento de novos tipos de partículas e com menores diâmetros, favoreceu diretamente a diminuição do tempo de análise e o aumento de eficiência cromatográfica (MARTINS, 2017).

## **Quimiometria**

Os métodos quimiométricos são amplamente empregados na química de alimentos, não apenas na forma de modelos de calibração, mas também para a construção de modelos de construção e realização de análises exploratórias. Análises exploratórias, geralmente, são utilizadas para determinar possíveis relações entre propriedades físicas e constituintes químicos em alimentos, correlações entre as variáveis instrumentais ou subjetivas ou na definição do comportamento dos alimentos em função de variações em sua composição ou na forma de seu processamento (PEDRO, 2004; SANTOS, 2005). A quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para investigar, interpretar, classificar e fazer previsão de conjuntos de dados de interesse químico (SOUZA, POPPI, 2012).

A análise de componentes principais (ACP) é um método muito utilizado na quimiometria, sendo base para diversos outros métodos. Geralmente seu objetivo é visualizar a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados (SOUZA; POPPI, 2012). A ACP é uma ferramenta não supervisionada, a qual não necessita de calibração para encontrar padrões ocultos e é utilizada para identificar clusters ou correlações entre as amostras sem qualquer conhecimento prévio de classes ou grupos, podendo ser usada para qualquer tipo de dados, em particular para conjuntos de dados multivariados complexos (ALCANTARA, DRESCH, MELCHERT, 2021).

A análise discriminante por método mínimo quadrados parciais (PLS-DA) é um método supervisionado de reconhecimento de padrões ou de classificação supervisionada multivariada, mais utilizados em química analítica. Nos métodos supervisionados são construídos modelos de classificação utilizando amostras com características conhecidas, em seguida, o modelo é utilizado para prever a classe de amostras desconhecidas, ou seja, é um método que determina a qual classe pertence uma amostra desconhecida a partir das informações fornecidas ao sistema. Outros métodos supervisionados são: análise discriminante linear (*Linear Discriminant Analysis*, LDA), k-vizinhos mais próximo (*k-Nearest Neighbor*, kNN), e modelagem independente e flexível por analogia de classe (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*, SIMCA) (SANTANA *et al.*, 2020).

O PLS-DA é um método de classificação supervisionado, ou seja, é um método que determina a qual classe pertence uma amostra desconhecida a partir das informações fornecidas ao sistema. Os métodos supervisionados exigem o conhecimento inicial sobre as amostras e suas classes para definir as regras que serão utilizadas para a classificação das amostras (SANTANA *et al.*, 2020).

Muitos estudos que empregam propriedades físico-químicas, atividade antioxidante, análise instrumental e ferramentas quimiométricas para investigar os marcadores químicos de classificação de cultivo e adulteração em café têm sido relatados (ALCANTARA, DRESCH, MELCHERT, 2021). Jham *et al.* (2007) investigaram o potencial dos tocoferóis determinados pela análise de CLAE como marcadores para detectar adulteração de café por milho. Nunez *et al.* (2020) extraíram impressões digitais de café por CLAE e empregaram ACP e análise discriminante de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS-DA).

Em virtude do exposto, a investigação de uma nova abordagem para detecção e quantificação da adulteração do café torrado e moído, através da CLAE, utilizando o perfil de flavanoides e ácidos fenólicos, associada a métodos quimiométricos, como a ACP e PLS-DA,

é fundamental, uma vez que essa metodologia possibilitara a apuração da adulteração do café torrado e moído, com outras partes do cafeeiro, como suas cascas, e também as sementes de acai. Além disto, esse método possibilitará a obtenção de um extenso perfil de flavanoides e ácidos fenólicos das amostras utilizadas, podendo contribuir para futuros trabalhos que necessitem da investigação química das cascas de café e da semente de açaí para um possível aproveitamento pela indústria.

**CAPÍTULO I - Identificação de marcador de adulteração de café  
torrado e moído com semente de açaí através do perfil de compostos  
fenólicos obtido por CLAE**

**CAPÍTULO II - Determinação do perfil de compostos fenólicos nas cascas  
de café arábica através da cromatografia líquida de alta eficiência**

**CAPÍTULO III - Determinação do perfil de compostos fenólicos por HPLC  
aplicado à identificação de marcadores de adulteração de café torrado e  
moído pela adição de casca de café**

## CONCLUSÃO GERAL

Pela primeira vez a determinação de flavonoides e ácidos fenólicos obtidos através de cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para identificar adulteração em café torrado e moído. No presente estudo, os possíveis adulterantes foram as cascas de café e sementes de açaí, para os quais foi possível identificar marcadores químicos de adulteração. A CLAE associada a quimiometria, com análise de ACP e PLS-DA, tornou possível confirmar os resultados de maneira mais robusta.

Com o método utilizado, também foi possível obter um extenso e completo perfil de flavonoides e ácidos fenólicos de cafés arábica, conilon, cascas de café e sementes de açaí, fornecendo “impressões digitais” para cada matriz, auxiliando tanto na autenticação dos alimentos, neste caso o café, como também, fornecendo informações para possíveis aproveitamentos de coprodutos da indústria que acabam sendo passivos ambientais, como as cascas de café e as sementes de açaí.

A aplicação dos conhecimentos obtidos nessa pesquisa, poderá auxiliar os órgãos fiscalizadores a utilizar métodos precisos e eficientes para identificar possíveis adulterações no café torrado e moído comercializado no mercado interno brasileiro. Desse modo, o trabalho visa dar sua contribuição para a segurança alimentar e nutricional do consumidor, bem como, evitar prejuízos financeiros à cadeia de produção do café, uma vez que as adulterações economicamente motivadas são recorrentes.

Novas perspectivas a partir deste trabalho são a aplicação da presente metodologia para investigar a adulteração do café torrado e moído, com suas cascas, em amostras comerciais, apurando assim a qualidade do café comercializado no Brasil. Além disto, dar continuidade a investigação da adulteração do café torrado e moído com sementes de açaí e, posteriormente, realizar novos, estudos para detecção de adulteração do café com outros produtos, como milho, cevada e trigo. Também pretende-se realizar a validação do método, com o intuito de se obter resultados ainda mais consistentes.

Os três artigos originais presentes na dissertação serão submetidos a revistas científicas após arguição da banca, com o intuito de obter um manuscrito mais robusto. As revistas as quais os capítulos I e II serão submetidos serão “Cadernos De Ciência & Tecnologia” (ISSN 0104-1096) ou “Food Science & Nutrition” (2048-7177), com classificação em Ciência de Alimentos Qualis A4. O capítulo III será submetido a “Scientia Agrícola” (ISSN 1678-992X), com classificação Qualis A2 em Ciências Agrárias I, possuindo a categoria de Ciência e Tecnologia dos Alimentos.

## REFERÊNCIAS

ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food chemistry**, v. 152, p. 46-55, 2014.

ALCANTARA, G. M. R.N.; DRESCH, D.; MELCHERT, W. R. Use of non-volatile compounds for the classification of specialty and traditional Brazilian coffees using principal component analysis. **Food Chemistry**, v. 360, p. 130088, 2021.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos—Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. Indicadores da Indústria de Café | 2022. 2022.

BAGGIO, J. **Avaliação dos resíduos (Casca e pó orgânico) de café (Coffea arabica L.) como provável fonte de substâncias bioativas** (2006). 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

BOTELHO, F. M. **Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de Coffea canephora** (2012). 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

BRASIL. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Comex Stat. (2023).

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 421-424, 1998.

CANGUSSU, L. B. *et al.* Chemical characterization of coffee husks, a by-product of Coffea arabica production. **Foods**, v. 10, n. 12, p. 3125, 2021.

CAPANOGLU, E.; NEMLI, E.; TOMAS-BARBERAN, F. Novel approaches in the valorization of agricultural wastes and their applications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 70, n. 23, p. 6787-6804, 2022.

CARNEIRO, C. M. **Processo produtivo do café: torrefação e qualidade**. (2021). 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2021.

CONSÓRCIO PESQUISA CAFÉ. Produção total de café no mundo deverá atingir volume físico equivalente a 174,3 milhões de sacas na safra 2023-2024. 2023.

COUTO, C. C. *et al.* Adulteration in roasted coffee: a comprehensive systematic review of analytical detection approaches. **International Journal of Food Properties**, v. 26, n. 1, p. 231-258, 2023.

- DA SILVA, L. C.; MORELI, A. P.; JOAQUIM, T. N. M. Café: beneficiamento e industrialização. 2015.
- DE LA ROSA, L.A. *et al.* Phenolic compounds. In: **Postharvest physiology and biochemistry of fruits and vegetables**. Woodhead publishing, 2019. p. 253-271.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Métodos para análise de ácido clorogênico. **Química Nova**, v. 27, pág. 586-592, 2004.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, p. 99-105, 2007.
- DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão acadêmica**, v. 5, n. 1, 2004.
- DURÁN, C. A. A. *et al.* Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.
- DURÁN-ARANGUREN, D.D. *et al.* Scientometric overview of coffee by-products and their applications. **Molecules**, v. 26, n. 24, p. 7605, 2021.
- ECHEVERRIA, M.C.; NUTI, M. Valorização dos resíduos da agroindústria cafeeira: perspectivas e limitações. **The Open Waste Management Journal** , v. 10, n. 1 de 2017.
- ESEBERRI, I. *et al.* Variability in the Beneficial Effects of Phenolic Compounds: A Review. **Nutrientes** , v. 14, n. 9, pág. 1925, 2022.
- FARAH, A. *et al.* Compostos fenólicos em café torrado. 2001.
- EUROPEAN COFFEE FEDERATION. European Coffee Report 2022/2023. 2023
- FARAH, A. *et al.* Compostos fenólicos em café torrado. 2001.
- FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, p. 23-36, 2006.
- FARAH, A. Coffee as a Speciality and Functional Beverage. In: **Functional and Speciality Beverage Technology**. Woodhead Publishing, p. 370-395. 2009.
- FARAH, A.; FERREIRA, T. S. The Coffee Plant and Beans: An Introduction. In: **Coffee in health and disease prevention**. Academic Press, p. 5-10. 2015.
- FERNANDES, S. M. *et al.* Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, p. 1076-1081, 2003.
- FERREIRA, I. C. F. R.; MARTINS, N.; BARROS, L. Phenolic compounds and its bioavailability: In vitro bioactive compounds or health promoters?. In: **Advances in food and nutrition research**. Academic Press, p. 1-44. 2017.

FERREIRA, T. *et al.* Three centuries on the science of coffee authenticity control. **Food Research International**, v. 149, p. 110690, 2021.

FRANCHI, R. A. S.; DA SILVA, B. M. R.; BARBOSA, T. G. G. Mapeamento Patentário de Utilização de Resíduos do Café no Brasil, na América Latina e no Mundo. **Cadernos de Prospecção**, v. 15, n. 4, p. 1158-1176, 2022.

GIOMO, G. S.; RAZERA, L. F.; GALLO, P. B. Beneficiamento e qualidade de sementes de café arábica. **Bragantia**, v. 63, p. 291-297, 2004.

GODEFROY, S. B. *et al.* Summary of the AOAC-Sponsored Workshop Series Related to the Global Understanding of Food Fraud (GUFF): Mobilization of Resources for Food Authenticity Assurance and Food Fraud Prevention and Mitigation. **Journal of AOAC International**, v. 103, n. 2, p. 470-479, 2020.

GUERREIRO, L. H. H. *et al.* Investigação do processo de destilação de bioóleo de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*) obtido via pirólise em escala piloto. XV Encontro de Profissionais da Química da Amazônia-XV EPQA, p. 1, 2017.

KLINGEL, T. *et al.* A review of coffee by-products including leaf, flower, cherry, husk, silver skin, and spent grounds as novel foods within the European Union. **Foods**, v. 9, n. 5, p. 665, 2020.

LEE, Y. *et al.* Value-Added Products from Coffee Waste: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 8, p. 3562, 2023.

LESTARI, W. *et al.* Coffee by-products as the source of antioxidants: a systematic review. **F1000Research**, v. 11, 2022.

MARTINS, V. C. **Investigação sobre um Método de Detecção de Adulterantes em Café por CLUE-EM-EM.** (2017). 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.

MELO, W. L. B. A importância da informação sobre o grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. 2004. **Embrapa**. Disponível em: < [www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/](http://www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/)>. Acesso em, v. 13, 2014.

MESQUITA, C. M. *et al.* Manual do café: colheita e preparo (*Coffea arábica* L.). Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 52 p. il.

MOORE, J. C.; SPINK, J.; LIPP, M. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. **Journal of food science**, v. 77, n. 4, p. R118-R126, 2012.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C.A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química nova**, v. 23, p. 195- 203, 2000.

NEVES, J. V. G. **Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica.** (2016). 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.

NÚÑEZ, N. *et al.* Authentication of the origin, variety and roasting degree of coffee samples by non-targeted HPLC-UV fingerprinting and chemometrics. Application to the detection and quantitation of adulterated coffee samples. **Foods**, v. 9, n. 3, p. 378, 2020.

NÚÑEZ, N.; SAURINA, J.; NÚÑEZ, O. Authenticity assessment and fraud quantitation of coffee adulterated with chicory, barley, and flours by untargeted HPLC-UV-FLD fingerprinting and chemometrics. **Foods**, v. 10, n. 4, p. 840, 2021.

OLIVEIRA, D. M.; BASTOS, D. H. M. Biodisponibilidade de ácidos fenólicos. **Química Nova**, v. 34, p. 1051-1056, 2011.

PEDRO, A.M.K. **Determinação simultânea e não-destrutiva de sólidos totais e solúveis, licopeno e beta-caroteno em produtos de tomate por espectroscopia no infravermelho próximo utilizando calibração multivariada** (2004). Dissertação (Mestrado em Físico- Química) -Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2004.

PERRONE, D. *et al.* Investigação de novos ácidos clorogênicos e lactomas em café brasileiro verde e torrado. 2007.

RIBÉREAU-GAYON, P. **Les composés phénoliques des végétaux.** Dunod, 1968.

ROCCHETTI, G. *et al.* Functional implications of bound phenolic compounds and phenolics–food interaction: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 21, n. 2, p. 811-842, 2022.

SANTANA, F. B. *et al.* Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: um tutorial, parte V. **Química Nova**, v. 43, p. 371-381, 2020.

SANTIAGO, M. C. P. D. A. **Avaliação de Processos para Obtenção de Produtos Ricos em Antocianinas utilizando Suco de Romã (*Punica granatum L.*)**. 2014. 137 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, M. C. S. **Utilização da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e quimiometria na identificação do café torrado e moído adulterado.** (2005). 65 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

SANTOS, T. F. **Monitoramento da qualidade do café por meio de análise**

**molecular usando PCR em tempo real.** 2019.140 f. Tese (Doutorado em Ciências Nutricionais). Instituto de Nutrição Josué de Castro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

SHAHIDI, F.; YEO, J. D. Insoluble-bound phenolics in food. **Molecules**, v. 21, n. 9, p. 1216, 2016.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química nova**, v. 35, p. 223-229, 2012.

SOUZA, F. F. *et al.* Características das principais variedades de café cultivadas em Rondônia. 2004.

SILVA, M. L. C. *et al.* Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-681, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. **Fundamentos de química analítica. Volumen 2.** Reverté, 2020.

SPINK, J.; MOYER, D. C. Defining the public health threat of food fraud. **Journal of food science**, v. 76, n. 9, p. R157-R163, 2011.

SPINK, J. *et al.* International survey of food fraud and related terminology: Preliminary results and discussion. **Journal of food science**, v. 84, n. 10, p. 2705-2718, 2019.

TIBOLA, C. S. *et al.* Economically motivated food fraud and adulteration in Brazil: Incidents and alternatives to minimize occurrence. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 8, p. 2028-2038, 2018.