PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS E NUTRIÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DE RIO DE JANEIRO CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE

Diego Calandrini Kalili

COMPOSTOS BIOATIVOS DO CHÁ DE CÁSCARA OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE DESCASCAMENTO

Diego Calandrini Kalili

COMPOSTOS BIOATIVOS DO CHÁ DE CÁSCARA OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE DESCASCAMENTO

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^a. Dr^a. Maria Gabriela Bello Koblitz (PPGAN-UNIRIO)

Coorientadores: Prof. Dr. Flávio de Souza Neves Cardoso (UNIRIO)

Prof. Dr. Ricardo Felipe Alves Moreira (PPGAN-UNIRIO)

Rio de Janeiro 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Catalogação informatizada pelo(a) autor(a)

Kalili, Diego Calandrini
K14 COMPOSTOS BIOATIVOS DO CHÁ DE CÁSCARA OBTIDO POR
DIFERENTES MÉTODOS DE DESCASCAMENTO / Diego Calandrini
Kalili. -- Rio de Janeiro, 2023.

Orientador: Maria Gabriela Bello Koblitz . Coorientador: Flávio De Souza Neves Cardoso . Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, 2023.

1. Compostos bioativos. 2. Chá de cáscara. 3. Coprodutos do café . I. Bello Koblitz , Maria Gabriela , orient. II. De Souza Neves Cardoso , Flávio , coorient. III. Título.

Diego Calandrini Kalili

COMPOSTOS BIOATIVOS DO CHÁ DE CÁSCARA OBTIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE DESCASCAMENTO

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.

Aprovado em: 15 / 12 / 2023

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gabriela Bello Koblitz (PPGAN-UNIRIO)

Presidente e orientadora

Prof.º. Dr.º. Otniel Freitas Silva (EMBRAPA/ PPGAN-UNIRIO)

Membro interno ao PPGAN

Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Salles Trevisan (UFC)

Membro externo ao PPGAN

Rio de janeiro

2023



Datas e horários baseados em Brasilia, Brasil Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON) em 19/12/2023 às 09:21:07





Ata_Defesa_Dissertação_Diego_Calandrini_Kalili

Data e Hora de Criação: 18/12/2023 às 17:18:25

Documentos que originaram esse envelope:

- Ata Defesa Dissertação N'90 Diego Calandrini Kalif.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 0183a1407728aec4825f903f2245bfabaea67025a798444b65506253bd8c9733

[SHA512]: 90bac0db8fa5091251601id20f9cf67cadc13lcbe9596958c4d031b7898e9d7464f340974f4e1fe7219976f94414764972256fc503be6c202641237ccc94500

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Maria Gabriela Bello Koblitz (maria.koblitz@unirio.br)

Data/Hora: 19/12/2023 - 09:21:07, IP: 201.17.81.67 [SHA256]: 39af24ac69e39a028e43I5a3723d8267d9657883c58c834bfa584fc872320004 Plana Galindo Rella, Kelley



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

Data/Hora: 18/12/2023 - 17:51:36, IP: 177.26.83.178 [SHA256]: c743731ac04385d522a95549l47159100914651b9a79a67e0d3de27f5e3497b7 Oliviel Thestar Sides



ASSINADO - Maria Teresa Salles Trevisan (trevisan@ufc.br)

Data/Hora: 18/12/2023 - 17:58:09, IP: 177:207:65:94, Geoloculização: [-3.7508117, -38.492404] [SHA256]: d5406ecb74c99423/2c96421s43b32es626/9d774b7ed7545s48a96asa59s73

Histórico de eventos registrados neste envelope

19/12/2023 09:21:07 - Envelope finalizado por maria koblitz@unino.br, IP 201.17.81.67

19/12/2023 09:21:07 - Assinatura realizada por maria kobiliz@unirio.br, IP 201:17.81.67

19/12/2023 09:20:53 - Envelope visualizado por maria kobitz@unirio.br, IP 201.17.81.67

18/12/2023 17:58:09 - Assinstura realizada por trevisan@ufc.br, IP 177:207-65:94 18/12/2023 17:58:02 - Envelope visualizado por trevisan@ufc.br, IP 177:207-65:94

18/12/2023 17:51:36 - Assinatura realizada por otniel.froltas@embrapa.br, IP 177.26.83.178

18/12/2023 17:20:55 - Envelope registrado na Blockchein por ricardo moreira@unirio.br. IP 177.17.242.33

18/12/2023 17:20:54 - Envelope encaminhado para assinaturas por ricardo moreira@unirio.br, IP 177.17.242.33

18/12/2023 17:18:25 - Envelope criado por ricardo monira@unirio.lar, IP 177.17.242.33





RESUMO

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, com produção total estimada de 54,7 milhões de sacas de 60kg, que representa aproximadamente 31,4% da safra mundial. Tem sido um grande desafio para a indústria cafeeira a produção de forma mais sustentável e o destino dos resíduos ou coprodutos gerados durante o seu processamento. Existem duas principais formas de processamento: via seca e via úmida. O tipo do processamento realizado gera resíduos distintos. Uma alternativa para utilização dos resíduos do café, é o preparo de bebida feita com a sua casca, bebida conhecida popularmente por chá de cáscara. O presente trabalho teve como objetivo estudar os possíveis fatores de influência sobre o teor de compostos bioativos antioxidantes do chá de cáscara. Para a elaboração do chá de cáscara, foram utilizadas cascas de cafés orgânicos da espécie Coffea arabica (arábica), variedades Catucai vermelho e Catucai amarelo, e espécie Coffea canephora (robusta), de diferentes tipos de processamento, e diferentes granulometrias e tempos de decocção. Foi quantificado o teor de compostos fenólicos totais, que variou de 10,13 a 1,57 mg EAG.g⁻¹; teor de flavonoides, variando de 2,72 a 0,56 mg de rutina.g⁻¹, e atividade antioxidante das bebidas obtidas pelos métodos DPPH; ABTS; FRAP e ORAC, e o teor de metilxantinas e compostos fenólicos por cromatografía líquida de alta eficiência (CLAE). A amostra de chá de cáscara da variedade Catucai Vermelho, apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais e flavonoides. As amostras de chá de Catucai Amarelo e Robusta apresentaram correlação positiva (p<0,05) entre o teor de compostos fenólicos totais com a atividade antioxidante para os métodos de ORAC (p=0,0003 e p=0,0046), ABTS (p=0,0358 e p=0,0034) e FRAP (p=0,0108 e p=0,0098). Dos compostos bioativos analisados por CLAE, foi identificado cafeína (Catucai vermelho:37,58 µg.mL⁻¹; Catucai amarelo: 17,39 µg.mL⁻¹; robusta: 14,33 µg.mL⁻¹) e ácido clorogênico (Catucai vermelho: 2,638 μg.mL⁻¹ Catucai amarelo: 2,076 μg.mL⁻¹; robusta: 0,167 μg.mL⁻¹) em todas as amostras, além de 2,893 µg.mL⁻¹ de pirrogalol, identificado apenas no chá de cáscara de robusta. Com os resultados, foi possível destacar a complexidade das propriedades físicoquímicas do chá de cáscara, influenciadas por fatores como o tipo de café, granulometria, tempo de decocção e método de obtenção. Apesar de haver estudos sobre coprodutos do café, a pesquisa sobre o chá feito da casca é limitada. Sendo crucial continuar esse estudo com análises adicionais para caracterizar melhor os compostos bioativos, destacando o valor dessa bebida.

Palavras chaves: Compostos bioativos. Chá de cáscara. Coprodutos do café.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer and exporter of coffee in the world, with an estimated total production of 54.7 million 60kg bags, which represent approximately 31.4% of the world crop. It has been a major challenge for the coffee industry to produce coffee in a more sustainable way and to dispose of the waste or by-products generated during processing. There are two main forms of processing: dry and wet. The type of processing carried out generates different types of waste. An alternative way of using coffee waste is to prepare a drink made from its husk, popularly known as cáscara tea. The aim of this work was to study the possible factors influencing the content of antioxidant bioactive compounds in cáscara tea. Organic coffee husks from Coffea arabica (arabica), varieties Catucai vermelho and Catucai amarelo, and Coffea canephora (robusta), from different types of processing, and different granulometries and decoction times, were used to make cáscara tea. The content of total phenolic compounds was quantified, ranging from 10.13 to 1.57 mg GAE.g⁻¹; the content of flavonoids, ranging from 2.72 to 0.56 mg rutin.g⁻¹, and the antioxidant activity of the beverages obtained by the DPPH; ABTS; FRAP and ORAC methods, and the content of methylxanthines and phenolic compounds by high-performance liquid chromatography (HPLC). The tea samples from the Catucai Vermelho variety showed the highest levels of total phenolic compounds and flavonoids. The Yellow Catucai and Robusta tea samples showed a positive correlation (p<0.05) between the content of total phenolic compounds and antioxidant activity for the ORAC (p=0.0003 and p=0.0046), ABTS (p=0.0358 and p=0.0034), and FRAP (p=0.0108 and p=0.0098) methods. Of the bioactive compounds analyzed by HPLC, caffeine (Catucai red: 37.58 μg.mL⁻¹; Catucai yellow: 17.39 μg.mL⁻¹; Robusta: 14.33 μg.mL⁻¹) and chlorogenic acid (Catucai red: 2.638 μg. mL⁻¹ Catucai amarelo: 2.076 μg.mL⁻¹; robusta: 0.167 μg.mL⁻¹) in all the samples, as well as 2.893 µg.mL⁻¹ of pyrogallol, identified only in robusta tea. The results made it possible to highlight the complexity of the physicochemical properties of coffee husk tea, influenced by factors such as the type of coffee, particle size, brewing time, and extraction method. Despite existing studies on coffee by-products, research on tea made from coffee husk is limited. It is crucial to continue this study with additional analyses to better characterize the bioactive compounds, emphasizing the value of this beverage.

Keywords: Bioactive compounds. Cáscara tea. Coffee by-products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processamento pós-colheita do café adaptado de (DURAN, 2017)
Figura 2 - Preparação dos chás de cáscara
Figura 3 - Teor de compostos fenólicos totais de amostras de chá de cáscara de café arábico das
variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes
granulometrias e tempos de decocção.
Figura 4 - Teor de flavonoides totais das amostras de chá de cáscara de café arábico das
variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes
granulometrias e tempos de decocção.
Figura 5 - Capacidade antioxidante das amostras de chá de cáscara de café arábico das
variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes
granulometrias e tempos de decocção.
Figura 6 - Cromatogramas das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades
Catucaí Vermelho (280 nm) e Catucaí amarelo (280 nm) e de café Robusta (320 nm e 280 nm)
41
LISTA DE TABELAS
LISTA DE TABELAS Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta
Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta

Tabela 7 - Médias das escalas de cor (L*, a*, b* e C*) das amostras de chá de cáscar	a de café
arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta ob	tidas por
diferentes granulometrias e tempos de decocção.	33
Tabela 8 - Compostos bioativos analisados por CLAE-DAD.	40
Tabela 9 - Compostos bioativos identificados por CLAE-DAD de chá de cáscara de caf	é arábico
das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1	HISTÓRIA E ASPECTOS GERAIS	9
2.2	CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA; CONVENCIONAL E ORGÂNICO	10
2.3	PROCESSAMENTO	12
2.3.1	Processamento via seca	13
2.3.2	Processamento via úmida	13
2.4	CASCA DO CAFÉ	15
2.5	CHÁ DE CASCA DO CAFÉ	16
2.6	COMPOSTOS BIOATIVOS DOS COPRODUTOS DO CAFÉ	17
2.6.1	QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	20
2.6.2	QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE FLAVONOIDES	20
2.6.3	ESTIMATIVA DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	20
2.6.4	DPPH	21
2.6.5	ABTS	21
2.6.6	FRAP	22
2.6.7	ORAC	22
2.6.8	CLAE-DAD	23
3	OBJETIVOS2	3
4	MATERIAL E MÉTODOS2	4
4.1	1. MATERIAL VEGETAL	24
4.2	2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.3	PREPARO DO CHÁ	25
4.4	4. CARACTERIZAÇÃO DOS CHÁS	26
4.4.1	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	27
4.4.2	FLAVONOIDES TOTAIS	27
4.4.3	ABTS	27
4.4.4	DPPH	28
4.4.5	FRAP	28
4.4.6	ORAC	28
4.4.7	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS POR CLAE-DAD.	29

4.4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO29
1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CASCA DE CAFÉ29
5.1	2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHÁ DE CÁSCARA30
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS43

1 INTRODUÇÃO

Em nível mundial, para a safra de café no período de 2023-2024, são estimados 174,3 milhões de sacas de 60kg. Desse total, 96,3 milhões de sacas são de café da espécie de Coffea arabica (café arábica), correspondendo a 55,2% do volume mundial, e 78 milhões de sacas da espécie de Coffea canephora (robusta ou conilon), que representam 44,8% da safra mundial. Nessa estimativa, o Brasil segue líder na produção e exportação, com total estimado de 54,7 milhões de sacas de 60kg, que representará aproximadamente 31,4% da safra mundial (MAPA, 2023). Com esse volume de produção que vem crescendo a cada ano, tem sido um desafio a produção mais sustentável, que contribua para promover a biodiversidade das regiões produtoras e a saúde dos consumidores. O cultivo de café orgânico é uma das alternativas que contribui para produção cafeeira com caráter sustentável (PRATES JUNIOR, 2016; DA SILVA; 2016). Dentro desse ponto de vista ambiental, ainda há a preocupação com o destino dos coprodutos agrícolas da produção de café e práticas sustentáveis podem trazer benefícios ambientais em curto e longo prazo (FREITAS; RENÓ, 2022). Os coprodutos gerados podem ser ligeiramente distintos de acordo com o processamento do café, que pode ser por via seca ou via úmida. O mais usual no Brasil é o processamento por via seca, que consiste na secagem dos grãos íntegros, e o seu coproduto gerado é a casca. A via úmida, que utiliza do descascamento dos grãos antes da secagem, promove a retirada da casca com parte da polpa (BRAND, 2001; BORÉM, 2006).

Segundo Castillo (2020), a casca representa cerca de 45% do fruto do café. Seu destino gera preocupações em relação à preservação ambiental. Porém, a indústria cafeeira tem buscado alternativas sustentáveis para esse coproduto, como a inserção na indústria alimentícia, o que pode aumentar o valor agregado dentro da cadeia produtiva (TAVARES, 2019). A Bolívia e o Yemen, são países que já possuem o hábito do consumo da casca através de preparação de infusão. No Yemen, a casca possui maior valor econômico que o próprio grão do café, tendo em vista que é cultural o consumo dessa infusão (FERNANDES, 2007). Essa infusão, tem sido chamada popularmente por "Chá de Cáscara" (CASTILLO, 2020), e já se encontra no comércio brasileiro com essa nomenclatura. O chá de cáscara possui um sabor e aroma característicos e distintos do café, apresenta baixo teor de cafeína e a presença de compostos bioativos com capacidade antioxidante, que podem apresentar propriedades promotoras de saúde (MURLIDA, 2021).

Segundo a RDC nº 243 (BRASIL, 2018), as substâncias bioativas são nutrientes ou não nutrientes que possuem ação metabólica ou fisiológica específica no organismo humano. O composto bioativo, deve ser um componente natural de alimentos com histórico de uso reconhecido, ou seja, precisa estar presente em alimentos consumidos na dieta alimentar, ter uma composição conhecida e que a segurança de seu uso seja comprovada. A valoração de coprodutos do café depende de estudos que busquem a caracterização da bioatividade desse material podendo, desta forma, contribuir na redução do descarte de resíduos agroindustriais no meio ambiente e para o desenvolvimento econômico através da agregação de valor desse coproduto. O presente trabalho teve como objetivo, portanto, estudar diferentes formas de obtenção de chá de cáscara, provenientes de diferentes espécies; variedades e processamentos de café orgânico, de modo a elucidar os fatores de influência na composição de bioativos da bebida obtida.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HISTÓRIA E ASPECTOS GERAIS

O café é uma das bebidas mais consumidas mundialmente, apresentando demanda crescente devido ao aumento da população e à ampliação do consumo *per capita*. O café é uma planta na forma de um arbusto lenhoso, perene, pertencente à família Rubiaceae, que possui próximo de 500 gêneros e mais de 6000 espécies. Estima-se que entre 20 e 25 milhões de famílias, em mais de 50 nações em desenvolvimento e em mais de 5 milhões de fazendas, produzam e comercializem o café, ou seja, trata-se de um importante produto, do ponto de vista econômico e social, para várias famílias pelo mundo (CARVALHO, 2018).

O café foi introduzido no Brasil pelos portugueses no século XVIII chegando pelo norte do país em Belém em 1727. Além do clima e de solos propícios, devido à mão—de-obra barata, os custos da produção eram mais baixos que os da cana de açúcar e rapidamente as exportações cresceram. Ao longo dos anos, o café deixou seu rastro em criações e práticas culturais que definiram a política, a sociedade e a cultura nacionais. A grande fortuna que vinha dos cafeeiros moveu os mecanismos do comércio, indústria e investimentos financeiros, especialmente em São Paulo, que já foi o principal estado produtor de café do país. Porém, atualmente, Minas Gerais é o nosso principal produtor, responsável por cerca de 50% da produção nacional (BASTOS, 2019).

A produção total dos cafés do Brasil na safra referente até o mês de setembro de 2023 foi estimada em 54,36 milhões de sacas de 60 kg, das quais 38,2 milhões são de café da espécie

arábica (*Coffea arabica* L.) e 16,2 milhões de café robusta (*Coffea canephora* P.). Atualmente, a área cultivada com café arábica, independentemente de ser orgânico ou convencional, está estimada em 1.487,0 milhões de hectares, enquanto a área de cultivo da espécie robusta, ocupa 388 mil hectares (CONAB, 2023).

2.2 CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA; CONVENCIONAL E ORGÂNICO

A espécie arábica representa de 65% a 70% da produção mundial de café. Tem sua origem nas montanhas da Etiópia e seu cultivo é realizado em regiões de temperatura moderada, desde áreas tropicais até subtropicais. É um café que produz uma bebida de melhor qualidade e a seleção e o melhoramento vegetal foram ferramentas cruciais nesse processo, utilizando hibridizações e cruzamentos para incorporar diversas características desejáveis às variedades comerciais (GALANAKIS, 2017).

A espécie de café robusta é nativa das florestas equatoriais africanas, cultivada também na Ásia e América do Sul. Representa de 10% a 25% da produção global de café e é usada sobretudo para aumentar o corpo de bebidas, como café expresso, e na produção de café instantâneo (GALANAKIS, 2017), em virtude do seu maior rendimento em sólidos solúveis.

Tabela 1- Características dos cafés arábica e robusta.

Café arábica Café robusta Qualidade superior da taça. Normalmente mais barato. Características sensoriais mais valorizadas. Contém o dobro de cafeína. Menor teor de sólidos solúveis totais. Maior rendimento de sólidos solúveis. Maior vulnerabilidade a pragas e doenças. Mais resistente a pragas e doenças. Maior tamanho dos grãos. Menor tamanho dos grãos. Melhor cultivo em clima mais ameno. Pode ser cultivado em clima mais quente. Necessita de região com altitude elevada. Se adapata em região de baixa altitude. Associado a cafés de alta qualidade e Associado a cafés comerciais e é utilizado em frequentemente segmentado em categorias de café blends, cafés instantâneos e produtos de especial ou gourmet. consumo em massa.

Fonte: Adaptado de (GALANAKIS, 2017)

Dentro desse contexto de importância econômica e cultural, tem sido um grande desafio aumentar a produção de forma mais sustentável e fornecer um café de qualidade, que contribua para promover a biodiversidade das regiões produtoras e a saúde dos consumidores (PRATES JÚNIOR, 2016). Com isso, a cafeicultura orgânica no mundo vem aumentando de produção a cada ano. A área cultivada aumentou em cinco vezes, saltando de aproximadamente 176 mil

para mais de 890 mil hectares no período entre 2004 e 2017 (DE MELO MOURA; LOPES; DA SILVA, 2016).

No Brasil, segundo o art.1° da Lei nº. 10.831, de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003), o cultivo realizado por meio de sistema orgânico apresenta a seguinte definição: "Considera-se sistema orgânico de produção agropecuária todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente." Também são destacadas pela Lei nº. 10.831 algumas finalidades da produção baseada em sistemas orgânicos, tais como: a oferta de produtos saudáveis isentos de contaminantes intencionais; a promoção do uso saudável do solo, da água e do ar; basear-se em recursos renováveis e em sistemas agrícolas organizados localmente; incentivar a integração entre os diferentes segmentos da cadeia produtiva e de consumo de produtos orgânicos e a regionalização da produção e comércio desses produtos (BRASIL, 2003). De acordo Matos & Braga (2020), a agricultura orgânica presa pela busca da sustentabilidade, envolvendo aspectos culturais, políticos, econômicos e sociais, proporcionando assim beneficios ambientais e socioeconômicos. Isso se reflete na produção de café orgânico, tornando-o atrativo para os agricultores, pelo fato de agregar valor ao produto.

Nesse contexto de produção orgânica, é necessário destacar a importância da certificação de produtos orgânicos, que garante credibilidade para o consumidor. O processo de certificação ainda é considerado uma tendência recente para a cafeicultura brasileira, tendo os seguintes principais processos de certificação: Fairtrade, Orgânico, Rainforest, UTZ e 4C (CABRERA; CALDARELLI, 2021). Como pode ser visto na Tabela 2, cada selo de certificação possui diferentes órgãos certificadores, além disso, existem distinções nos processos de certificação aplicados.

Tabela 2 - Selos de certificação para cafés orgânicos no Brasil e seus certificadores

Certificação	Quem certifica no Brasil
Fairtrade	A certificação e o processo de auditoria são gerenciados pela Flo- Cert
Orgânico	Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar), Ecocert Brasil Certificadora, IBD Certificações, Instituto de Mercado Ecológico (IMO Control), Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Instituto Chão Vivo de Avaliação da Conformidade, Organização Internacional Agropecuária (OIA) e Savassi Certificadora
Rainforest Alliance	Imaflora/Rede de Agricultura Sustentável (RAS), IBD Certificações e Ecocert Brasil Certificadora
UTZ	Instituto de Mercado Ecológico (IMO Control), WQS do Brasil Ltda, Imaflora, IBD Certificações Ltda, Ecocert Brasil Certificadora Ltda, Savassi Certificadora. Certifica propriedades e cooperativas
4C	Instituto de Mercado Ecológico (IMO Control), WQS do Brasil Ltda, Imaflora, IBD Certificações Ltda, ECOCERT Brasil Certificadora Ltda, Savassi Certificadora

Fonte: Adaptado de Cabrera e Caldarelli (2021)

2.3 PROCESSAMENTO

Diversos esforços vêm sendo realizados através de instituições do país voltadas à pesquisa do café visando a melhoria da produtividade, competitividade internacional e sustentabilidade da indústria do café. Aspectos agronômicos, genéticos, biotecnológicos e de composição química são os mais investigados e tem sido evidente a necessidade de intervenções imediatas direcionadas aos estudos dos resíduos do café e da sustentabilidade de seu processo produtivo (DURÁN, 2017). O processamento de café é bastante complexo e gera uma variedade de resíduos. Os frutos colhidos são processados principalmente por duas formas: processo por via seca ou por via úmida (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012).

2.3.1 Processamento via seca

O beneficiamento por via seca é a forma de preparo predominante no Brasil, por questões culturais e econômicas. Nessa forma de processo, o fruto é seco em sua forma integral, possibilitando que os açúcares da polpa migrem para o grão durante a secagem (SANTOS, 2013). Esse tipo de processamento utiliza água apenas na fase de lavagem feita logo após a chegada do café da lavoura, onde também ocorre a separação para retirada de impurezas remanescentes e, dessa forma, os frutos do café deverão ser divididos em dois grupos: frutos cereja e verdoengos; e frutos denominados "boia", que se encontram nos estádios passa e seco e/ou danificados. O café lavado é, então, colocado em terreiros para secar, resultando em um café natural (REZENDE, 2021; MESQUITA, 2016).

Os terreiros costumam ser de cimento ou asfalto, com o intuito de evitar que os grãos adquiram gosto de terra e, comumente, o local apresenta boa incidência de luz. Os grãos são espalhados nos pátios em camadas finas, onde são misturados, várias vezes ao dia, para que a secagem seja mais rápida e uniforme. O processo acontece até que a umidade seja reduzida para aproximadamente 40%. Quando atingem o teor de umidade adequado, os frutos são transferidos para os secadores, sendo monitorados até que a umidade chegue a 11,5% ou 12%, finalizando o processo de secagem (BRESSANI, 2011).

A secagem pode ser em baixa temperatura, com ar aquecido em, no máximo, 10°C acima da temperatura ambiente. Em caso de secagem com temperaturas do ar acima desses valores caracteriza a secagem em alta temperatura. Ainda podem ser utilizados diferentes tipos de secadores, como secadores com leito fixo, onde o produto permanece estático e o ar circulando para realizar a secagem, ou por secadores de fluxos cruzados, onde os fluxos do ar de secagem e do produto se cruzam dentro da câmara de secagem (SILVA; MORELI; SIQUEIRA, 2015). Após a secagem, os grãos de café são separados removendo o material que os cobre em uma máquina de descascamento. Os resíduos sólidos gerados neste processo são as cascas do café (NEVES, 2016).

2.3.2 Processamento via úmida

O processo por via úmida consiste na retirada da casca por meio de cilindros descascadores, seguida ou não da retirada da mucilagem ou mel remanescente, obtendo assim dois possíveis resultados, o café descascado (cereja descascado) e o café despolpado (ou lavado) (ALVES, 2019). Na obtenção do cereja descascado, a casca e a polpa do fruto são removidas e a mucilagem é seca juntamente com o pergaminho (película prateada correspondente ao endocarpo), num processo conhecido como intermediário entre o natural e o despolpado

(SANTOS, 2009). No processo para obtenção dos cafés despolpados, os grãos não seguem para a secagem logo após o descascamento. Eles seguem para grandes tanques de água onde ocorre um processo de fermentação e eliminação da mucilagem. O fruto vai para a secagem mantendo apenas o pergaminho. É uma prática comum entre os produtores do México, da Colômbia e do Quênia, mas, no Brasil, o despolpamento é pouco utilizado. Trata-se de um processo mais indicado em áreas onde o período pós-colheita ocorre sob condições de elevada umidade relativa do ar. Neste caso, a retirada da mucilagem, através da operação de despolpamento, reduz os riscos de desenvolvimento de microrganismos associados aos frutos, responsáveis por fermentações indesejáveis durante a secagem inicial (EMBRAPA, 2006). A Figura 1 apresenta um esquema com as diferentes formas de processamento pós-colheita do café.

O tipo de beneficiamento do café também influenciará na qualidade do coproduto gerado. O processamento de café por via úmida produz um coproduto ligeiramente diferente, porque ao pressionar a fruta na água através de uma tela, são extraídos parte da polpa, a mucilagem e a película prateada ainda ligados às sementes (BRAND, 2001).

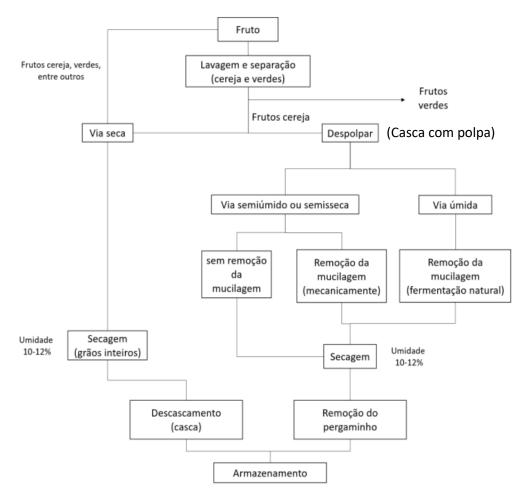


Figura 1 - Fluxograma do processamento pós-colheita do café adaptado de Durán (2017).

2.4 CASCA DO CAFÉ

O primeiro coproduto gerado durante o processamento do café é a casca, que representa cerca de 45% da cereja do café (CASTILLO, 2020). A casca é composta pela casca exterior do café, pela polpa e pela película prateada. A casca é rica em carboidratos (35%), proteínas (5,2%), fibras (30,8%) e minerais (10,7%). A utilização direta destes coprodutos para alimentação animal não é recomendada devido à presença fatores antinutricionais como taninos e cafeína (BRAND, 2001). Como esse coproduto possui um alto volume produzido - estima-se que o correspondente a 30 milhões de sacas de 60 kg de casca por ano - seu destino gera preocupações em relação à preservação ambiental. Além disso, a utilização desse coproduto em

outros setores, como na indústria alimentícia, pode aumentar o valor agregado dentro da cadeia produtiva cafeeira (TAVARES, 2019).

Em um estudo de Castillo (2020), foi feita uma busca para usos e aplicações da casca do café em diversos produtos alimentícios, através de um extrato obtido desse coproduto, que foi inserido em preparações como iogurte, pães e bebidas. Os autores concluíram que o valor nutricional desses produtos foi aprimorado em virtude da elevada atividade antioxidante presente nesses coprodutos, que pode ser atribuída ao conteúdo de polifenóis (Baggio, 2006). Além disso, já há a comercialização de uma farinha de casca para aplicação como ingrediente alimentar em produtos como pães, biscoitos, brownies, massas, molhos e bebidas. Esta farinha, além de não conter glúten, tem cinco vezes mais fibras que a farinha de trigo integral, contendo antioxidantes, ferro, potássio e proteínas, e tem um baixo teor de gordura (CASTILLO, 2020).

2.5 CHÁ DE CASCA DO CAFÉ

A maior parte dos países produtores de café considera a casca como um resíduo sem utilidade ou destina seu uso para fins não alimentícios, muitas vezes na geração de energia, para adubação ou em compostagem (NEVES, 2016). Em alguns países, como na Bolívia e no Yemen, há o hábito do consumo da casca através de preparação de infusão. No Yemen, a casca possui maior valor econômico que o próprio grão do café, tendo em vista que é cultural a produção de uma infusão obtida da casca no país (FERNANDES, 2007).

No Brasil, define-se como chá, pela RDC Nº 716, de 1° de julho de 2022, o "produto constituído de uma espécie vegetal autorizada para o seu preparo, inteira, fragmentada ou moída, com ou sem fermentação, tostada ou não". Para a denominação de venda, deve-se utilizar a palavra "chá", seguida do nome comum da espécie vegetal utilizada, característica específica ou denominações consagradas pelo uso (ANVISA, 2022). O chá produzido da casca do café, é popularmente chamado de chá de cáscara, inclusive já sendo comercializado com essa nomenclatura por algumas empresas brasileiras. Trata-se de uma bebida com um sabor e aroma característicos e diferentes do café.

Ao contrário do café, o chá de casca de café possui um sabor adocicado, apresenta baixo teor de cafeína, mas apresenta compostos com atividade antioxidante, o que pode ser benéfico à saúde humana (MURLIDA, 2021). Nesse mesmo sentido, já existem empresas que estão comercializando o chá de casca de café em diferentes lugares do mundo. A bebida "Cáscara Tea" é vendida com um apelo de ser um "super-alimento" em virtude de sua propriedade antioxidante oriunda dos compostos fenólicos presentes (CASTILLO, 2020), porém ainda não

há estudos que evidenciem tal apelo para que esse produto possa ser comercializado dessa forma. O nome 'chá de cáscara", adaptado do espanhol e utilizado no mundo todo para denominação da bebida, também é utilizado no Brasil.

O consumo de chás esteve presente na cultura popular brasileira por influência de povos nativos, colonizadores e imigrantes, e hoje esse consumo vem aumentando também em virtude das suas características sensoriais (NEVES, 2016; CARVALHO; PAGANINI, 2011). Além de serem consideradas bebidas populares e fontes significativas de compostos fenólicos, são considerados importantes integrantes das dietas devido às suas propriedades antioxidantes, que atuam inibindo e/ou diminuindo os efeitos desencadeados pelos radicais livres e compostos oxidantes (MORAIS, 2009).

Tabela 3 - Conteúdo de atividade antioxidante por DPPH, Teor de Compostos Fenólicos Totais e Cafeína em um comparativo entre xícara de café filtrado, xícara de chá de cáscara de café arábica e xícara de chá de cáscara de robusta, encontrados na literatura.

	Xícara de café	Xícara de café	Xícara de chá de	Vícara de chá de
	filtrado arábica (50		cáscara arábica	cáscara robusta
	mL)	(50 mL)	(100 mL)	(100 mL)
DPPH (μmol de ET)	500 - 1000	500 - 1000	0,55	1,41
TCFT (mg de EAG)	125 - 250	125 - 250	17,09	24,12
Teor de cafeína (mg)	17,5 - 53,4	32,5 - 79	5,61	10,7

Fonte: Conteúdo da xícara de café arábica e robusta filtrado foi adaptado de Ludwig (2012); Conteúdos das xícaras de chás de cáscaras de café arábica e robusta foram adaptados de Oktaviani (2021). TE: Trolox equivalente; TCFT: Teor de Compostos Fenólicos Totais; EAG: Equivalente de Ácido Gálico.

2.6 COMPOSTOS BIOATIVOS DOS COPRODUTOS DO CAFÉ

A Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 243, de 26 de julho de 2018 da ANVISA, considera que "substância bioativa" é um nutriente ou não nutriente consumido normalmente como componente de um alimento, que possui ação metabólica ou fisiológica específica no organismo humano. Os compostos bioativos têm apresentado diversas propriedades benéficas à saúde. Os mecanismos gerais de proteção desses compostos derivados de plantas exercem diferentes ações, como proteção antioxidativa, proteção contra danos ao DNA, melhora do sistema imunológico e modulação hormonal (DAMODARAN, 2007).

A busca pela utilização de alimentos e produtos com origem natural que possam trazer benefícios à saúde humana tem sido de grande interesse para a população mundial, tanto consumidores quanto para a indústria. Dentro desse contexto, destacam-se o compromisso por

uma cadeia de produção de alimentos mais sustentável, a valorização de resíduos e coprodutos de matrizes vegetais com elevado conteúdo de compostos bioativos (SALGADO, 2017; DAMODARAN, 2007). Assim, o interesse por evidências em relação aos seus potenciais benéficos à saúde humana é cada vez maior, além da compreensão dos mecanismos de ação que esses compostos exercem no metabolismo humano, e da caracterização deles nas matrizes alimentares.

As matrizes vegetais apresentam diversos compostos fenólicos como ácidos fenólicos, antocianinas, derivados do ácido cinâmico e flavonoides. Esses compostos fenólicos estão distribuídos em larga escala em frutas, temperos, chás, café, sementes e grãos (DAMODARAN, 2007). Quimicamente são substâncias que possuem em sua estrutura pelo menos um anel aromático no qual ao menos um hidrogênio é substituído por um grupamento hidroxila (NEVES, 2016). Sua quantificação é uma prática comum em diferentes áreas da pesquisa sobre alimentos (SANCHEZ-RANGEL, 2013). Na Tabela 3 observa-se o conteúdo dos compostos fenólicos e a atividade antioxidante sob a ótica de diferentes métodos de preparo e extração de café e produtos de café.

A bebida café é apontada como uma das principais fontes de compostos antioxidantes na dieta de muitos países. Ramírez-Coronel et al. (2004) encontraram quatro classes principais de polifenóis (flavan-3-ols, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis e antocianidinas) em polpa de café arábica. Assim como os grãos de café, seus coprodutos são constituídos de matéria orgânica, além de fitoquímicos como a cafeína e polifenóis, sendo sugeridos como fonte promissora de compostos bioativos e funcionais (NEVES, 2016; FONSECA-GARCÍA; CALDERÓN-JAIMES; RIVERA, 2014).

A casca do café é, portanto, um desafio para a indústria cafeeira e o chá de cáscara pode ser uma alternativa sustentável para agregar significativo valor a esse coproduto. Há diversos estudos que apontam a presença de compostos bioativos na casca do café, mas a literatura ainda carece de estudos relacionados ao chá preparado com a casca. Nesse contexto, já existe metodologia estabelecida na literatura que possibilita avaliar os compostos bioativos e suas bioatividades, com análises combinadas que permitem quantificar e identificar compostos fenólicos e flavonoides, e determinar a capacidade antioxidante.

Tabela 4 – Compostos fenólicos e atividade antioxidante de diversos tipos de extração de café e produtos de café

						Flavonoides	_	
Tipo amostra	ABTS	DPPH	FRAP	ORAC	Fenólicos Totais	Totais	Ácido Clorogênico	Cafeína
1 - Café filtrado	<50 μmol TE/ml	<60 μmol TE/ml		-	< 5.0 mg EAG/ml	-	0.41 - 1.57 mg/ml	0.36 - 1.58 mg/ml
2 - Café filtrado	14.37 μmol TE/ml	-	36.56 μmol Fe(II)/ml	-	2.97 mg EAG/ml	-	1.24 mg/ml	1.0 - 1.5 mg/ml
3 - Cáscara (bebida mista)	$3.02~\mu mol~TE/L$	-	-	8.86 µmol TE/L	283 mg EAG/L	-	69.6 mg/L	226.4 mg/L
4 - Casca (Extração c/água)	92.2 μmol TE/g	-	-	274 μmol TE/g	9.17 mg EAG/g	-	3 mg/g	6.8 mg/g
5 - Casca (Extração c/água)	81.63 % Inibição	72.50 % Inibição	58.73 μmol TE/g	-	47.57 mg ECA/g	9.93 mg EC/g	-	-
6 - Casca (Extração c/metanol)	92.81 % Inibição	84.95 % Inibição	$23.38~\mu mol~TE/g$	-	97.89 mg ECA/g	4.53 mg EC/g	-	-
7 - Chá de cáscara (diferentes tratamentos)	-	-	-	-	-	-	-	0,14 - 0,45 %
8 - Casca (Extração c/água)	-	-	-	-	-	-	0.35 - 2.43 mg/g	3.63 - 8.08 mg/g
9 - Chá de cáscara (diferentes fermentações)		84.76 - 89.52 % inibição			30.79 - 46.78 (ppm)	0.24 - 0.26 (ppm)		52.80 - 31.79 (ppm)
10- Chá de cáscara (diferentes variedades)		,			0.64 - 0.52 mg GAE/mL			41 /
11- Chá de cáscara (diferentes tratamentos)							18mg/250mL	
12 - Chá de cáscara (diferentes tratamentos)					47,78-103,98 mg/kg			
13 - Chá de cáscara (arábica)		12,80 ppm			170,87 mg/L			56,08 mg/L
14 - Chá de cáscara (robusta)		32,67 ppm			241,19 mg/L			107,03 mg/L
15 - Chá de cáscara (diferentes fermentações)		25 - 15 AAE mg/100ml			20 - 12 mg EAG/100 ml			· ·

Numeração junto ao tipo de amostra representa as seguintes referências: 1 (LUDWIG, 2012); 2 (NISETEO, 2012); 3 (HEEGER;2017); 4 (HEEGER,2017); 5 e 6 (SILVA;2020); 7 (ARPI, 2021); 8 (ZHANG, 2022); 9 (SHOLICHAH, 2020); 10 (MURLIDA, 2021); 11 (JIAMJARIYATAM, 2022); 12 (MAHARANI; MUSTIKAWATI; NAILUFHAR; ISTIQOMAH, 202); 13 e 14 (OKTAVIANI; YUWANA; HIDAYAT, 2021); 15 (KRISTANTI.; SETIABOMA.; RATNAWATI; SAGITA, 2022).

2.6.1 QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A quantificação do teor de compostos fenólicos totais (CFT) pode ser realizada por estimativa, utilizando métodos espectrofotométricos assim como podem ser utilizados métodos cromatográficos e eletroquímicos. O método espectrofotométrico mais tradicional utiliza o reagente de Folin-Ciocalteu, constituído pelos ácidos fosfotúngstico e fosfomolíbdico, nos quais o tungstênio e o molibdênio estão oxidados, apresentando coloração amarela. Entretanto, em contato com agentes redutores, como compostos fenólicos, em pH alcalino, ocorre a formação do molibdênio e tungstênio reduzidos, de coloração azul. Assim, em razão da mudança de coloração é possível determinar a concentração de compostos redutores. Utiliza-se então uma curva padrão de ácido gálico, ou outro composto de interesse, em diferentes concentrações e o teor de polifenóis totais é dado como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de amostra. A leitura da curva padrão de ácido gálico, assim como a leitura das amostras é feita no comprimento de onda de 765nm (LAZZAROTTO, 2020).

2.6.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE FLAVONOIDES

O método de quantificação de flavonoides por espectrofotometria é uma técnica prática e mais acessível, sendo comumente utilizada. Na reação, o íon alumínio (Al³+) complexa as moléculas de flavonoides da amostra, estabelecendo o complexo estável flavonoide-Al³+ de coloração amarela, cuja intensidade é proporcional à concentração de flavonoide presente na amostra. Dessa maneira, é possível determinar a quantidade de flavonoides, evitando-se a interferência de outras substâncias fenólicas, principalmente os ácidos fenólicos, que invariavelmente acompanham os flavonoides nos tecidos vegetais. A leitura é feita em espectrofotômetro a 425 nm (MARCUCCI; WOISKY; SALATINO, 1998).

2.6.3 ESTIMATIVA DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

O método que utiliza o reagente de Folin-Ciocalteau para quantificação de fenólicos totais, também é capaz de determinar a atividade antioxidante, tendo em vista que ele mede a atividade redutora dos compostos analisados. Porém, tendo em vista a complexidade e diversidade do perfil de compostos fenólicos encontrados nos alimentos, busca-se a utilização de mais de um método de determinação de capacidade antioxidante,

que permita detectar formas de capacidade antioxidante diferentes, tornando a caracterização da bebida mais completa.

O termo antioxidante pode ser dado a qualquer substância capaz de retardar ou impedir a oxidação, estando presente em pequenas concentrações, quando em comparação com o composto a ser oxidado. Supostamente protegeriam o organismo, podendo prevenir ou reduzir a extensão do dano oxidativo, pois atacam os radicais livres que geram danos à saúde. Devido ao aumento das patologias causadas por radicais livres, torna-se cada vez mais importante a determinação da capacidade antioxidante dos alimentos, tanto para os profissionais de saúde quanto para os pacientes, assim como pode ser bastante utilizada na indústria de alimentos de diversas formas (COTINGUIBA, 2013).

São conhecidos diferentes de métodos para determinar a capacidade antioxidante total, que são métodos físico-químicos conhecidos como de ensaios de captação, onde um radical é gerado e reage com moléculas-alvo, produzindo mudança de cor ou fluorescência que permitem mensurar e quantificar os antioxidantes presentes (COTINGUIBA, 2013).

2.6.4 DPPH

O método do DPPH se baseia no sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH). A molécula de DPPH é caracterizada como um radical livre estável em virtude do deslocamento do elétron desemparelhado por toda a molécula, que confere a esta molécula uma coloração violeta, caracterizada por uma banda de absorção máxima, em etanol, em cerca de 520 nm. O ensaio se baseia na medida da capacidade antioxidante de uma determinada substância em sequestrar o radical DPPH, reduzindo-o a hidrazina. Quando uma determinada substância, que age como doador de átomos de hidrogênio, é adicionada a uma solução de DPPH, a hidrazina é obtida com mudança simultânea na coloração de violeta a amarelo pálido (ALVES, 2010).

2.6.5 ABTS

O método mede a capacidade antioxidante total através da captura do radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS), em compostos de natureza lipofílico e hidrofílico, incluindo flavonoides, carotenoides e antioxidantes plasmáticos. A formação do radical ABTS, é gerada a partir da oxidação com persulfato de potássio

que é reduzido na presença de antioxidantes doadores de hidrogênio. Nessa aplicação, o ABTS, de cor verde clara, reage com o persulfato de potássio e forma o radical catiônico ABTS^{*+} de coloração verde/azulada. A absorção do radical catiônico ABTS^{*+} é comparada com a absorção após a estabilização do ABTS^{*+} por antioxidantes, indicada pela mudança de coloração para o verde claro. Essa diminuição na absorbância é detectada utilizando um espectrofotômetro na faixa de 734 nm (TORRES, 2017).

2.6.6 FRAP

O ensaio de determinação do poder de redução do íon ferro, FRAP (do inglês *Ferric Reducing Antioxidant Power*) é um método simples e bastante utilizado para determinar a capacidade antioxidante de plantas, especiarias, vegetais, frutas e extratos de alimentos. Se baseia na redução do complexo íon férrico-TPTZ (2,4,6-tri (2-piridil) - 1,3,5-triazina) a partir da presença de antioxidantes. O íon Fe³⁺ (forma férrica) presente no complexo 2,4,6-tripiridil-*s*-triazina (TPTZ) quando reage com uma substância antioxidante redutora em um meio ácido, recebe um elétron e reduz-se a íon Fe²⁺ (forma ferrosa). A absorbância é medida a 593 nm devido à formação ao composto Fe²⁺ de cor azul marinho muito intenso a partir do complexo de Fe³⁺ oxidado incolor pela ação de antioxidantes doadores de elétrons. Quanto maior a absorbância maior é o efeito antioxidante (SACRAMENTO; VELOSO; ROYO, 2023).

2.6.7 ORAC

O método ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) é relativamente simples e sensível, mede a capacidade do antioxidante em sequestrar radicais peroxil que são gerados por uma fonte radicalar, AAPH (2,2`-azobis(2- amidinopropano) dihidroclorado), a 37°C (CAO, 1993). A queda na fluorescência da fluoresceína indica a extensão do dano causado pela sua reação com os radicais gerados. O efeito protetor de uma amostra contendo antioxidante é mensurado pelo cálculo da área sob a curva de decaimento da fluorescência da amostra comparando-se com a de uma amostra "branco", sem antioxidante presente. O ensaio ORAC permite o monitoramento do tempo e do grau de inibição durante o andamento da reação (OU; HAMPSCH-WOODILL; PRIOR, 2001).

2.6.8 *CLAE-DAD*

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é um método capaz de realizar separação e análises quantitativas de uma mistura amostral, de forma rápida, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. A separação ocorre através da interação de compostos das amostras com a fase móvel, ou eluente, e a fase estacionária, durante a eluição ou corrida cromatográfica (SILVA.P, 2016). Quando são analisados compostos fenólicos, geralmente se utiliza uma coluna de fase reversa, onde a amostra é injetada, devidamente diluída num sistema binário de solventes, sendo um polar e um apolar, tendo um detector acoplado, permitindo uma análise de forma simultânea de diferentes classes desses compostos (SILVA.R; 2016).

Uma das opções de detector que é utilizado para identificar e quantificar compostos fenólicos é o Detector de Arranjo de Diodos (DAD), que garante bons resultados quando acoplado a um CLAE, apresentando alta resolução espectral e permitindo checar a identidade do composto e a pureza do sinal cromatográfico. Assim, dados espectrais para cada pico cromatográfico podem ser coletados e armazenados à medida que os compostos eluem da coluna, fornecendo informações adicionais para confirmar a identidade do pico. O DAD permite obter espectros tridimensionais, mostrando absorbância, comprimento de onda e tempo de retenção. A identidade dos compostos pode ser confirmada em comparação com a biblioteca de espectros (SILVA.R, 2016; CALDAS, 2011).

Em estudo de Heeger (2017), se utilizou a análise de CLAE-DAD para determinar compostos fenólicos e cafeína em extrato de 6 distintas variedades de cascas de café. Foi possível identificar entre os fenólicos, o ácido clorogênico e o ácido protocatecuico como dominantes em todas as amostras analisadas, representando 80% dos polifenóis determinados. Ainda foi possível determinar os teores de cafeína das seis amostras, que variaram entre 3,4 e 6,8 mg/g de matéria seca.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar os possíveis fatores de influência sobre o teor de compostos bioativos antioxidantes do chá de cáscara. Para tanto, foram investigados os seguintes objetivos específicos, a saber.

- 1. Obtenção da bebida a partir de casca de *Coffea arabica* (variedades Catucai amarelo via seca e Catucaí vermelho via úmida) e de *Coffea canephora* em 3 diferentes granulometrias e 2 diferentes tempos de decocção;
- 2. Quantificação do teor de compostos fenólicos totais; teor de flavonoides e atividade antioxidante das bebidas obtidas pelos métodos DPPH; ABTS; FRAP e ORAC;
- 3. Caracterização físico-química das bebidas obtidas quanto à cor, pH e sólidos totais:
- 4. Seleção, com base no objetivo específico 2, da granulometria e do tempo de decocção recomendados para cada amostra;
- 5. Análise, em cromatografia líquida de alta eficiência, do teor de metilxantinas e compostos fenólicos nas bebidas selecionadas;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 1. MATERIAL VEGETAL

Foram utilizadas neste trabalho três (03) diferentes amostras de casca de café. Duas da espécie arábica (*coffea arabica*) e uma da espécie robusta (*coffea canephora*). Da espécie arábica, utilizaram-se as variedades Catucaí Vermelho e Catucaí Amarelo e da espécie robusta. As cascas de café arábica foram obtidas da Fazenda Ecoagrícola, localizada na serra do Cabral, no estado de Minas Gerais, enquanto a casca de robusta foi obtida da Associação dos Produtores Rurais e Artesãos da Microbacia do Fojo (AFOJO), localizada no município de Guapimirim, no estado do Rio de Janeiro. As cascas de café arábica são da safra de 2019/2020 e a robusta da safra 2022/2023, todas foram obtidas de cultivo orgânico, sendo a casca de robusta certificada pelo selo Orgânico Brasil. Elas foram adquiridas em sua forma integral, acondicionadas em sacos plásticos fechados e armazenadas à temperatura média de -18 °C.

As cáscaras obtidas passaram por tipos de processamento distintos, diferenciandose por seus processos de descascamento. A amostra Catucaí Vermelho (CV) foi obtida pelo descascamento por via úmida, e a cáscara do Catucaí Amarelo (CA) e do Robusta (R) foram por via seca.

4.2 2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o recebimento das amostras, que já haviam sido devidamente selecionadas e passado pelo processo de secagem, a primeira etapa do preparo das amostras foi a moagem em um moinho de facas (Matoli, 070M010), que ocorreu de forma padronizada com todas as amostras, onde as cáscaras foram colocadas no moinho sendo trituradas por 20 segundos. Após serem trituradas as amostras foram separadas em 3 diferentes granulometrias em um tamizador (Modelo RX-29-10, W. S Tyler, Mentor, EUA), sendo a menor granulometria denominada 1 (menor que 0,50 mm), a intermediária 2 (maior que 0,50 mm e menor que 1,40 mm) e a maior 3 (maior que 1,40 mm).

Ainda com as cáscaras em sua forma integral, foi realizada a determinação do teor de umidade e teor de minerais fixos seguindo metodologia da A.O.A.C (1990).

4.3 PREPARO DO CHÁ

O preparo do chá foi realizado com a amostra já triturada, sendo pesada aproximadamente 0,5 g em papel de filtro (J.Prolab, JP41, São José dos Pinhais-PR). O papel de filtro foi dobrado de maneira a simular sachê de chá comercial e foi realizada uma decocção em 50 mL de água ultra-pura (Milli-Q Merck, Direct 8) a uma temperatura de 90°C por tempos diferentes (10 e 15 minutos). Após o término da decocção a amostra foi avolumada em balão volumétrico de 50 mL e em seguida acondicionadas em tubo Falcon de 50 mL. Esse processo foi realizado de forma padronizada com as 03 amostras em suas diferentes granulometrias e nos dois diferentes tempos de decocção, resultando no total de 18 chás (Quadro 1).

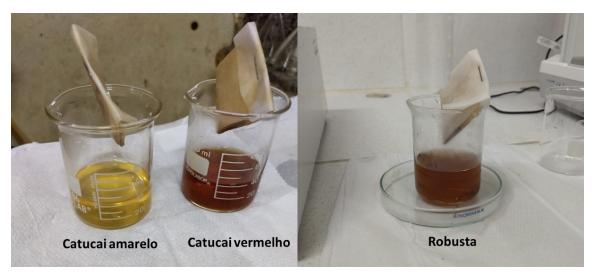


Figura 2 - Preparação dos chás de cáscara.

Quadro 1: Identificação das amostras por tipo de amostra, granulometria e tempo de decocção

Identificação das amostras					
CV 1 (10)	CV 1 (15)	CV 2 (10)	CV 2 (15)	CV 3 (10)	CV 3 (15)
CA 1 (10)	CA 1 (15)	CA 2 (10)	CA 2 (15)	CA 3 (10)	CA 3 (15)
R 1 (10)	R 1 (15)	R 2 (10)	R 2 (15)	R 3 (10)	R 3 (15)

Espécie/Variedade de café: Catucaí vermelho CV; Catucaí amarelo CA; Robusta R.

Granulometria: 1 (< 0,50 mm), 2 (> 0,50 mm e < 1,40 mm) e 3 (> 1,40 mm). Tempo de decocção: 10 minutos (10) e 15 minutos (15)

4.4 4. CARACTERIZAÇÃO DOS CHÁS

A caracterização dos chás iniciou com a determinação do pH através de um pHmetro (Biovera, PB 1800) e determinação de sólidos solúveis utilizando um refratômetro (Quimis, Q-767A1, Diadema-SP) segundo A.O.A.C (1990).

A análise instrumental de cor foi realizada por meio do Colorímetro Espectrofotômetro (Konica Minolta, CM 5). A intensidade da cor (C *) foi calculada com base na Equação 1 (ALMEIDA et al., 2006).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$
 , onde: [1]

C* - intensidade da cor; a* - coordenada que representa a variação entre a cor vermelha e a cor verde e b* - coordenada que representa a variação entre a cor amarela e a cor azul

4.4.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

Os chás foram analisados de acordo com o método Reagente de Folin-Ciocalteu (Heeger et al. 2017) e a leitura da absorbância foi realizada em um leitor de microplacas (FlexStation III, Molecular Devices, California, EUA - com Softmax PRO 5.4) em um comprimento de ondas de 755 nm. Para a curva padrão foram utilizadas soluções de ácido gálico em água ultra-pura na faixa de concentração de 5 µg.mL⁻¹ a 130 µg.mL⁻¹. Os resultados foram expressos como mg de ácido gálico equivalente por grama (mg EAG.g⁻¹).

4.4.2 FLAVONOIDES TOTAIS

O teor de flavonoides foi determinado utilizando a metodologia adaptada de Aniceto et al. (2021). Em um tubo de ensaio foram misturados 80 μL do chá, 1120 μL de cloreto de alumínio a 2% (p/v), e após agitação no vórtex, foi transferido 300 μL da solução para a microplaca em triplicata. A solução reagiu durante 30 minutos no escuro, e a leitura foi realizada a 420 nm utilizando um leitor de microplacas. A rutina foi usada para criar uma curva-padrão na faixa de concentração de 2,5 μg·mL⁻¹ a 25 μg.mL⁻¹ e o teor de flavonoides foi expresso em mg de equivalente de rutina por grama da amostra (mg ER.g⁻¹MS).

4.4.3 ABTS

O método que mede a atividade antioxidante total através da captura do radical 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) foi adaptado do trabalho de Torres et al. (2017). A leitura da absorbância foi realizada a 734 nm em leitor de microplacas. As soluções Trolox em etanol na faixa de concentração de 2 a 12 μg.mL⁻¹

foram usadas como padrão. Os resultados foram expressos como equivalentes de μmol de Trolox por g de matéria seca (μmol ET.g⁻¹ MS).

4.4.4 DPPH

Ensaio de atividade antioxidante baseado na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) foi realizado adaptando as metodologias de Brand-Willians et al. (1995) e Torres et al. (2017). A leitura da absorbância foi realizada a 517 nm em leitor de microplaca. Em uma microplaca, foram pipetadas as soluções para a curva-padrão de Trolox na faixa de concentração entre 2 μg mL⁻¹ e 10 μg mL⁻¹. Os resultados foram expressos como equivalentes de μmol de Trolox por g de matéria seca (μmol TE g⁻¹ MS).

4.4.5 FRAP

O ensaio de atividade antioxidante de determinação do poder de redução do íon ferro, FRAP (do inglês Ferric Reducing Antioxidant Power), foi realizado seguindo Benzie & Strain (1999) e Urrea-Victoria (2016). A leitura da absorbância foi realizada a 595 nm em leitor de microplaca. Em uma microplaca, foi pipetado as soluções para a curva-padrão de Trolox na faixa de concentração entre 1 μg mL⁻¹ e 7,5 μg mL⁻¹. Os resultados foram expressos como equivalentes de μmol de Trolox por g de matéria seca (μmol TE g⁻¹ MS).

4.4.6 ORAC

O método ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*), que mede a capacidade do antioxidante de sequestrar radicais peroxil que são gerados por uma fonte radicalar, AAPH (2,2`-azobis(2- amidinopropano) dihidroclorado), a 37°C, foi realizado seguindo trabalho de Rufino (2007). A fluorescência foi medida em intervalos de 1 minuto com um comprimento de onda de excitação de 485 nm e ao comprimento de onda de emissão de 520 nm. Como padrões, foram utilizadas soluções de Trolox na concentração de 1 a 100 μM em tampão fosfato. Mais uma vez, os resultados são indicados como μmol TE g⁻¹ MS.

4.4.7 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS POR CLAE-DAD

Os chás foram analisados em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), para quantificação e avaliação do perfil de compostos bioativos seguindo estudo de Gomes e Torres (2016). Foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (DAD) e forno de coluna (Perkin Elmer, Flexar, Connecticut, EUA). Coluna de fase reversa 100-5-C18 4.6 × 250 mm (Kromasil), na temperatura de 40 °C, volume de injeção de 20 µL, fluxo de 0,8 mL/min. Nas fases móveis foram utilizados 0,3% de ácido fórmico em H₂O (A); Metanol 100% (B); Acetonitrila 100% (C) e gradiente de eluição: 0,1 min, 85% A, 14,5% B e 0,5% C; 7 min, 55% A, 43,5% B e 1,5% C; 14 min, 5% A 93% B e 2% C; 20 min, 1% A, 97% B e 2% C; 23 min, 15% A, 83% B e 2% C; e 23-33 min, 85% A, 14,5% B e 0,5% C. Uma solução de H2O:Metanol (97:3, v/v) foi usada para diluir os padrões e as amostras. A análise dos compostos foi feita em triplicata, em 260, 280 e 320 nm e a identificação foi realizada de acordo com os tempos de retenção, em comparação com a curva padrão de cada substância analisada. Foram analisados 20 padrões de compostos bioativos. Nessa análise, foram selecionadas apenas as amostras com granulometria 1 e 10 minutos de decocção.

4.4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (one-way ANOVA e two-way ANOVA) e as médias comparadas pelos testes de Tukey (nível de confiança de 95%, p<0,05). Também foi realizado o coeficiente de correlação de Perason entre as variáveis. As análises estatísticas foram feitas utilizando o software GraphPad Prism (versão 5.0, EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CASCA DE CAFÉ

As amostras apresentaram diferença significativa (p<0,05) quanto à umidade e quanto ao teor de sólidos totais (Tabela 5). O processo de descascamento por via úmida realizado na obtenção da amostra de Catucaí vermelho pode ter influenciado no maior teor de umidade e o menor teor de sólidos totais encontrados. Segundo Neves (2016), o

teor de umidade da casca tende a ser mais elevado se for aplicado o beneficiamento por via úmida. Devido a estas diferenças encontradas, os resultados de todas as análises foram expressos em base seca. O autor analisou o teor de umidade de cascas de *Coffea arabica* L. beneficiados por via seca e encontrou resultados que variaram de 14,4% a 17%, semelhantes aos obtidos nas amostras Catucaí amarelo e robusta obtidas pelo mesmo método de descascamento.

As amostras de casca de Catucaí apresentaram diferença significativa (p<0,05) quanto aos teores de resíduo mineral fixo quando comparados à amostra de Robusta, embora não tenham apresentado diferenças entre si (Tabela 5). Franca e Oliveira (2009) fizeram uma compilação de resultados de composição de casca obtida por via seca e relatam que os teores de cinzas variaram entre 3 e 7%. O fato da amostra de robusta ter apresentado teor de cinzas maior do que o encontrado na literatura, pode estar relacionado com a presença de solo ou outros interferentes, já que a análise foi feita com a amostra em sua forma integral sem ter sido peneirada.

Tabela 5 - Teor de umidade (sólidos totais) e Resíduos Minerais Fixos (RMF) das amostras de cascas de café arábica das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta em sua forma integral.

Amostra	Média umidade (Sólidos totais) (%)	RMF (%) em 100 g de amostra seca
CV	22,50 ± 0,16° (77,50°)	5,58 ± 0,71 ^b
CA	13,65 ± 0,19° (86,35°)	3,86 ± 0,48 ^b
R	17,04 ± 0,27 ^b (82,96 ^b)	11,43 ± 2,66 ^a

Médias \pm desvio padrão seguidos por letras distintas diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0.05)

5.1 2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHÁ DE CÁSCARA

O pH das amostras de chá obtidas de cáscaras de catucai variou de 4,37 a 4,81 e foi observada uma diminuição do pH com o aumento do tempo de decocção, com exceção das amostras de chá obtidas de cáscaras de Catucai Amarelo de granulometria 1 (Tabela 6). O aumento do tempo de decocção ocasiona em uma maior eficiência de extração de componentes ácidos presentes na cáscara de café que pode ter contribuído para o aumento da acidez. Maharani et al. (2021) estudaram a variação do pH de chá de cáscara de café arábica e também observaram uma diminuição do pH com o aumento do tempo de infusão

variando de 4,62 para um tempo de 5 minutos para 4,55 para 15 minutos de infusão. Segundo os autores o aumento da acidez se deveu ao fato do maior tempo de infusão levar a uma maior extração de alguns compostos como ácidos fenólicos, ácido clorogênico, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido siringat, ácido cumárico, ácido vânico, ácido gálico e ácido hidroxibenzóico entre outros que reduzem o pH do meio. Arpi et al. (2021) estudaram a composição química da cáscara e do chá em café arábica que sofreram diferentes tratamentos e observaram que o pH da bebida variou de 4,18-5,63. O menor pH foi obtido com os chás produzidos por cáscaras provenientes de café com um período de secagem e fermentação mais longo. Segundo os autores substâncias como ácido lático, etanol, ácido butírico e propionato metabolizados durante a fermentação podem ter contribuído para o aumento da acidez. Kristanti et al. (2022) também observaram uma redução do pH (de 5,94 para 4,78) de amostras de chá de cáscara de café Robusta que foram submetidas a um maior tempo de fermentação. Os autores alegaram que os microrganismos presentes metabolizam ácidos orgânicos durante a fermentação o que colabora com a redução do pH.

As amostras de chá de cáscara de Catucai Amarelo apresentaram teor de sólidos solúveis de 0,04 °Brix e não variaram com os tratamentos (Figura 3). As amostras de chá de cáscara de Catucai Vermelho, obtidas por via úmida, obtiveram um teor de sólidos solúveis entre 0,08 e 0,06 e foi maior que os demais tipos de amostras em todos os tratamentos. Segundo Murlida et al. (2021), o teor de açúcares no café arábica é maior do que no Robusta. As amostras com maior granulometria apresentaram um teor de sólidos solúveis 25% menor que as demais amostras obtidas por granulometria inferiores indicando que uma menor área superficial levou a uma menor extração de compostos solúveis. As amostras de chá de cáscara de robusta apresentaram os menores teores de sólidos solúveis quando comparado às outras amostras com exceção das amostras com granulometria intermediária que foi igual às obtidas nas amostras de cáscara de Catucai Amarelo.

Tabela 6 - Médias do pH e °Brix das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes granulometrias e tempos de decoção.

Amostra (Processamento)	Granulometria (tempo infusão)	рН	Teor de sólidos solúveis (°Brix)	
	1 (10)	4,47 ^a	0,08 ^a	
	1 (15)	4,41 ^{bc}	0,08 ^a	
CV (Via úmida)	2 (10)	4,41 ^{bc}	0,08 ^a	
CV (Via ullilua)	2 (15)	4,41 ^{bc}	0,08 ^a	
	3 (10)	4,45 ^{ab}	0,06 ^b	
	3 (15)	4,37 ^c	0,06 ^b	
	1 (10)	4,51 ^c	0,04 ^a	
CA (Via seca)	1 (15)	4,56 ^b	0,04 ^a	
	2 (10)	4,54 ^{bc}	0,04 ^a	
	2 (15)	4,51 ^c	0,04 ^a	
	3 (10)	4,81 ^a	0,04 ^a	
	3 (15)	4,52 ^{bc}	0,04 ^a	
	1 (10)	6,69 ^a	0,02 ^b	
	1 (15)	6,63 ^b	0,02 ^b	
P (Via soca)	2 (10)	6,45 ^d	0,04 ^a	
R (Via seca)	2 (15)	6,52 ^c	0,04 ^a	
	3 (10)	6,29 ^e	0,02 ^b	
	3 (15)	6,52 ^c	0,02 ^b	

Letras distintas diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0.05)

O parâmetro luminosidade (L*) das amostras de chá de cáscara foi influenciado tanto pela granulometria quanto pelo tempo de decocção (Tabela 7). A intensidade da cor vermelha (a*) apresentada pelas amostras foi influenciada pela granulometria das partículas de cáscara nas amostras de chá de cáscara de Catucai vermelho. Quanto menor a partícula, e consequentemente maior área superficial, mais intensa a cor vermelha (a*). Segundo Sholichah et al. (2021), a cor amarelada da água com infusão de cáscara pode ser produzida pelo composto epicatequina, e a vermelhada pela rutina, beta-caroteno e antocianina.

As amostras de chá de cáscara de Catucai Amarelo apresentaram correlação positiva (p<0,05) entre a intensidade de cor (C*) e o teor de compostos fenólicos totais extraídos (p=0,0241) e o teor de flavonoides (p=0,0296). As amostras de chá de cáscara de Robusta apresentaram correlação positiva (p<0,05) entre a intensidade de cor (C*) e o teor de flavonoides. As amostras de chá de Catucai Vermelho apresentaram uma

correlação positiva (p<0,05) entre a intensidade de cor (C*) e a atividade antioxidante para os métodos DPPH (p=0,0199), ABTS (p=0,0445) e FRAP (p=0,0297) testados. As amostras de chá de Catucai Amarelo apresentaram uma correlação positiva (p<0,05) entre a intensidade de cor (C*) e a atividade antioxidante para os métodos ORAC (p=0,0229), ABTS (p=0,0101) e FRAP (p=0,0302) testados. Sunarharum et al. (2021) estudaram o efeito de dois métodos de extração, infusão e decocção, para obtenção de chá de cáscara de café arábica e observaram diferenças entre o parâmetro L* que foi maior para as amostras que sofreram infusão enquanto a cor avermelhada (a*) foi maior para as amostras obtidas por decocção. Kristanti et al. (2022) analisaram a cor de amostras de chá de cáscara de café Robusta submetidas a diferentes tempos de fermentação e não observaram diferença significativa na luminosidade (L*) das amostras, porém o parâmetro a* tendeu a aumentar com o aumento do tempo de fermentação.

Tabela 7 - Médias das escalas de cor (L*, a*, b* e C*) das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes granulometrias e tempos de decoçção.

Amostra (Processamento)	Granulometria (tempo infusão)	L* (média)	a* (média)	b* (média)	C* (média)
CV (Via úmida)	1 (10)	83,74 ^f	4,80 ^a	48,03 ^a	48,27 ^a
	1 (15)	84,50 ^e	4,14 ^b	45,94 ^b	46,13 ^b
	2 (10)	87,09 ^d	2,44 ^c	41,13 ^c	41,20 ^c
	2 (15)	87,24 ^c	2,29 ^d	40,54 ^d	40,60 ^d
	3 (10)	93,87 ^a	-0,77 ^f	22,37 ^f	22,38 ^f
	3 (15)	92,00 ^b	-0,12 ^e	27,16 ^e	27,16 ^e
CA (Via seca)	1 (10)	98,43 ^e	-0,64 ^d	6,32 ^b	6,36 ^b
	1 (15)	98,79 ^c	-0,53 ^b	4,81 ^d	4,84 ^d
	2 (10)	99,01 ^b	-0,58 ^c	4,41 ^e	4,44 ^e
	2 (15)	98,36 ^f	-0,80 ^f	7,01 ^a	7,05 ^a
	3 (10)	99,39 ^a	-0,44 ^a	2,76 ^f	2,79 ^f
	3 (15)	98,70 ^d	-0,67 ^e	5,53 ^c	5,57 ^c
R (Via seca)	1 (10)	90,17 ^e	1,94 ^d	24,29 ^c	24,36 ^c
	1 (15)	90,88 ^c	1,62 ^e	22,20 ^e	22,26 ^e
	2 (10)	90,45 ^d	3,08 ^b	25,62 ^b	25,80 ^b
	2 (15)	87,64 ^f	4,95 ^a	31,31 ^a	31,70 ^a
	3 (10)	94,59 ^a	1,21 ^f	15,46 ^f	15,50 ^f
	3 (15)	91,36 ^b	3,01 ^c	22,43 ^d	22,63 ^d

Letras distintas na mesma coluna as diferem entre si pelo teste de Tukey $(p \le 0.05)$

O teor de compostos fenólicos totais foi influenciado pelo tamanho das partículas nas amostras de chá de cáscara de Catucai Vermelho (Figura 3). As amostras de chá de cáscara proveniente dos menores tamanhos de partícula apresentaram maior teores de compostos fenólicos totais. Em todas as espécies de café estudadas, o teor de compostos fenólicos totais não variou com o tempo de decocção nas amostras de chá obtida com menor tamanho de partícula. Nas amostras obtidas a partir da maior granulometria e da intermediária, quanto maior o tempo de decocção, maior a extração de compostos fenólicos. De uma maneira geral, as amostras de chá de cáscara de Catucai Vermelho apresentaram maiores teores de compostos fenólicos totais. As amostras de chá de Catucai Amarelo e Robusta apresentaram correlação positiva (p<0,05) entre o teor de compostos fenólicos totais com a atividade antioxidante para os métodos de ORAC (p=0,0003 e p=0.0046), ABTS (p=0.0358 e p=0.0034) e FRAP (p=0.0108 e p=0.0098). Kristanti et al. (2021) observaram uma correlação positiva entre o teor de compostos fenólicos totais e o teor de taninos totais com a atividade antioxidante testada pelo método de DPPH em amostras de chá de cáscara de Robusta. Maaharani et al. (2021) observaram que houve um acréscimo no teor de compostos fenólicos totais nas amostras de chá conforme foi aumentando o tempo de infusão de cáscara de café arábica até 10 minutos. A partir de 10 minutos houve um decréscimo no teor de compostos fenólicos nas amostras de chá. Os autores alegaram que um tempo mais longo de infusão leva a uma maior extração de compostos fenólicos que são solúveis em água. Segundo os autores, a falta de controle na temperatura de infusão pode ter levado a uma diminuição do teor de compostos fenólicos após 10 minutos de processamento. Murlida et al. (2021) estudaram o teor de compostos fenólicos em chá de cáscara de café e observaram que o maior teor foi encontrado no chá cáscara de café Robusta, seguido pelo Liberica e o menor foi o de Arábica. Kristanti et al. (2022) estudaram o efeito da fermentação da cáscara de café Robusta sobre o teor de compostos fenólicos totais e observaram que quanto maior o tempo de fermentação, maior a redução dos compostos fenólicos totais.

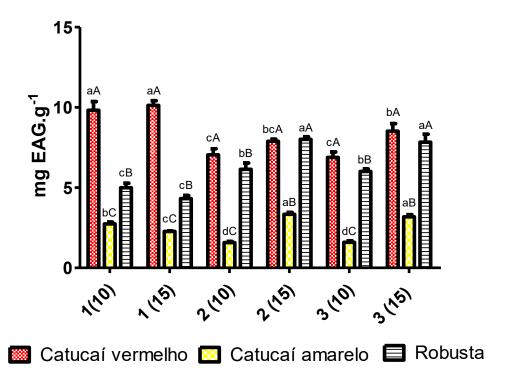


Figura 3 - Teor de compostos fenólicos totais de amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes granulometrias e tempos de decoção.

Letras minúsculas indicam diferença significativa entre as amostras de espécies/ variedades iguais e suas diferentes granulometrias e tempos de decocção (p < 0,05). Letras maiúsculas indicam diferença significativa entre as amostras de diferentes espécies/variedades e mesmas granulometrias e tempos de decocção.

As amostras de chá de cáscara de Catucai Vermelho apresentaram um maior teor de flavonoides totais (Figura 4). Nas amostras de chá obtidas com a maior granulometria de cáscara de Catucai Vermelho foram encontradas uma menor quantidade de flavonoides totais comparada com as amostras de granulometrias menores. A quantidade de flavonoides encontradas foi alta, quando comparada com o teor de compostos fenólicos totais, chegando a 25% destes em alguns casos. Nas amostras de chá de cáscara de Catucai Vermelho o teor de flavonoides apresentou correlação positiva (p<0,05) com todos os métodos de atividade antioxidante testados, mas não para o teor de compostos fenólicos totais, indicando que flavonoides devem ser os principais compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante dessa bebida. Nas amostras de chá de Catucai Amarelo o teor de flavonoides teve correlação positiva (p<0,05) com a atividade antioxidante para a maioria dos métodos testados (ORAC, ABTS e FRAP), da mesma

forma que o teor de compostos fenólicos totais, podendo indicar que os flavonoides são os principais compostos fenólicos nessa bebida. Neves (2016) encontrou teores baixos de flavonoides em relação aos compostos fenólicos totais em extratos aquosos de cáscara obtido por decocção sem agitação quando estudou a caracterização química e potencial antioxidante de cascas do café arábica orgânico (*Coffea arabica*) produzido na região da Chapada Diamantina-Ba. Segundo o autor, os flavonoides podem ser encontrados nos vegetais na forma aglicosilada e na forma glicosilada e que a posição ocupada pela porção do açúcar, o grau de insaturação e a natureza química dos substituintes influenciam na solubilidade da molécula. A extração com água quente tende a arrastar os heterosídeos mais polares, tais como os poliglicosídeos, flavanodióis, catequinas e procianidinas.

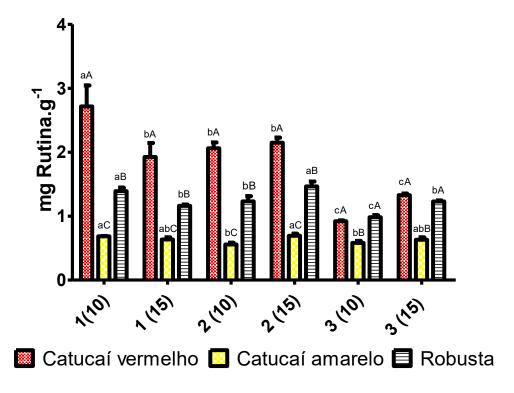


Figura 4 - Teor de flavonoides totais das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes granulometrias e tempos de decoção.

Letras minúsculas diferentes acima das barras da mesma cor indicam diferença significativa entre as amostras de espécies/ variedades iguais e suas diferentes granulometrias e tempos de infusões (p < 0.05). Letras maiúsculas acima das barras de cores diferente indicam diferença significativa entre as amostras de diferentes espécies/variedades e mesmas granulometrias e tempos de infusões.

As amostras de chá de cáscara de Catucai Amarelo apresentaram uma menor capacidade antioxidante quando comparada com as amostras de Catucai Vermelho e Robusta com exceção da extração feita com a menor granulometria por um tempo de 10 minutos que foi superior as amostras de Robusta. Maharani et al. (2021) observaram que a atividade antioxidante das amostras de chá de cáscara foi diretamente proporcional ao teor de compostos fenólicos extraído durante a infusão. Arpi et al. (2021) avaliaram a atividade antioxidante pelo método de DPPH dos chás obtidos de cáscara de café arábica obtidas por via seca, via úmida, além de outros métodos alternativos e não obteve diferença significativa de atividade entre as amostras.

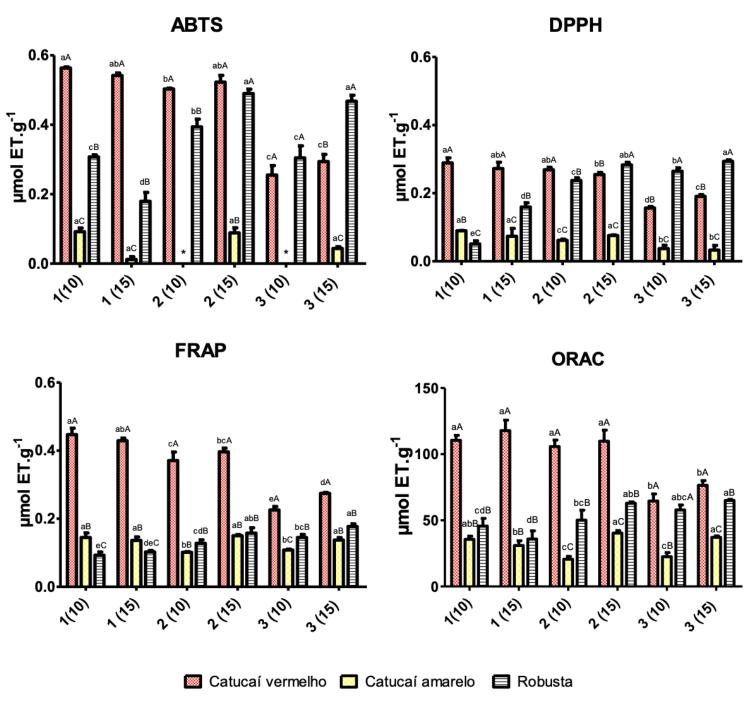


Figura 5 - Capacidade antioxidante das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta obtidas por diferentes granulometrias e tempos de decoção.

Letras minúsculas diferentes acima das barras da mesma cor indicam diferença significativa entre as amostras de espécies/ variedades iguais e suas diferentes granulometrias e tempos de infusões (p < 0.05). Letras maiúsculas acima das barras de cores diferente indicam diferença significativa entre as amostras de diferentes espécies/variedades e mesmas granulometrias e tempos de infusões. * amostras que ficaram com valores de absorbância abaixo da curva padrão.

Os compostos bioativos presentes nos chás de cáscaras foram determinados por CLAE-DAD. A cafeína e o ácido clorogênico foram os compostos identificados em todas as amostras (Figura 6), sendo a cafeína encontrada em maior teor, variando de 37,58 a 14,33 µg.mL⁻¹. As amostras apresentaram diferenças significativas (p<0,05) em relação aos teores de cafeína e ácido clorogênico, tendo o chá de cáscara de Catucai Vermelho com maior concentração desses compostos entre elas. A presença maior do ácido clorogênico no Catucai Vermelho também está de acordo com o resultado do teor de compostos fenólicos. Ainda foi identificado o composto pirrogalol, com 2,893 µg.mL⁻¹, apenas no chá de cáscara de Robusta. Zhang et al. (2022) avaliaram 12 amostras de extrato aquoso de casca de café por CLAE, identificando cafeína, ácido clorogênico e trigonelina em todas as amostras analisadas, sendo a cafeína e trigonelina os compostos predominantes. Em estudo de Heeger et al. (2017), que foram avaliados 6 extratos aquosos de casca de café arábica, a cafeína também foi o compostos predominante entre os compostos bioativos identificados, indicando um comportamento similar ao resultado do presente estudo.

Tabela 8 - Compostos bioativos analisados por CLAE-DAD.

Composto	Faixa Linear de trabalho (μg/mL)	Equação	R²
Vanilina	0.5 a 40	Y = 91510x + 85.627	0,9999
Tyrosol	0.5 a 40	Y = 14183x + 231.96	0,9999
Rutina	0.5 a 40	Y = 38366x + 1359.2	0,9996
Quercetina	1 a 20	Y = 37593x + 24094	0,9995
Pirrogalol	0.5 a 40	Y = 6206.5x + 1165.6	0,9999
Miricetina	0.5 a 40	Y = 24062x + 17620	0,9992
Flavanona	0.5 a 40	Y = 40957x + 191.59	0,9997
Catequina	0.5 a 40	Y = 15339x + 95.226	0,9999
Álcool 4 - Hidroxibenzílico	0.5 a 40	Y = 12551x + 318.11	0,9999
Ácido vanilínico	0.5 a 40	Y = 89638x + 5116	1,0000
Ácido transferulico	0.5 a 20	Y = 131877x + 6110.9	0,9998
Ácido p-coumárico	1 a 20	Y = 153473x + 18939	0,9999
Ácido p-anisico	0.5 a 20	Y = 138415x + 6747.9	1,0000
Ácido Gálico	0.5 a 40	Y = 55292x + 333.79	0,9997
Ácido clorogênico	0.5 a 40	Y = 69137x + 5309	1,0000
Ácido cafeico	0.5 a 20	Y = 134526x + 15192	0,9999
Ácido 4 - Hidroxibenzoico	0.5 a 20	Y = 142606x + 13787	0,9999
Cafeina	1 a 50	Y = 63452x + 12243	0,9998
Teobromina	1 a 50	Y = 9137,3x + 2031,5	0,9998
Teofilina	1 a 50	Y = 29128x + 6217,4	0,9999

Tabela 9 - Compostos bioativos identificados por CLAE-DAD de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho e Catucaí amarelo e de café Robusta.

Amostra	Compostos identifcados (µg.mL ⁻¹)	Tempo de retenção (min)	Comprimento de ondas (nm)
CV	Ácido Clorogênico (2,638) ^a	8.460	280
	Cafeína (37,58) ^a	9.397	280
CA	Ácido Clorogênico (2,076) ^b	8.501	280
	Cafeína (17,39) ^b	9.461	280
R	Pirrogalol (2,893)	4.231	280
	Ácido Clorogênico (0,167) ^c	8.456	320
	Cafeína (14,33) ^c	9.424	280

Letras minúsculas indicam diferença significativa entre os compostos identificados em cada amostra. Análise realizada com CV, CA e R na granulometria 1 e tempo de 10 minutos de decocção.

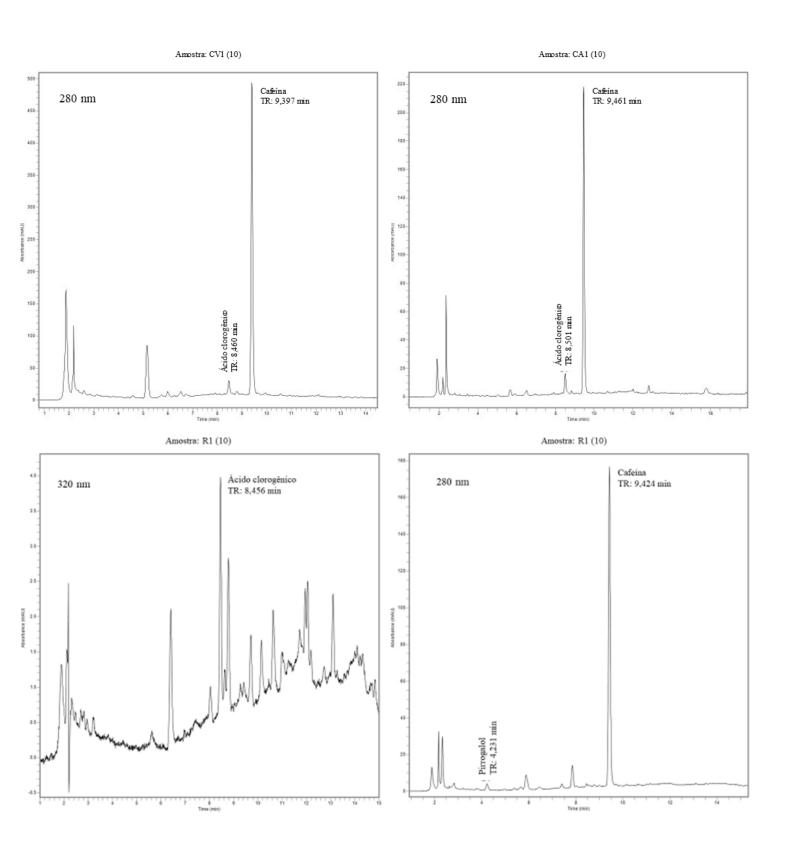


Figura 6 - Cromatogramas das amostras de chá de cáscara de café arábico das variedades Catucaí Vermelho (280 nm) e Catucaí amarelo (280 nm) e de café Robusta (320 nm e 280 nm).

CONCLUSÃO

O chá de cáscara é uma promissora alternativa de utilização da casca do café, e a valoração desse coproduto do café através da caracterização da sua bioatividade, pode contribuir na redução do descarte de resíduos agroindustriais no meio ambiente e para o desenvolvimento econômico através da agregação de valor desse coproduto.

Os resultados do presente estudo, permitem ressaltar a complexidade das propriedades físico-químicas do chá de cáscara, influenciadas pelo tipo de café, granulometria, tempo de decocção e método de obtenção. Como pode ser visto que o tempo de decocção pode influenciar na qualidade sensorial da bebida, alterando o pH e a cor do chá.

De maneira geral, a amostra de chá de cáscara da variedade Catucai Vermelho, apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais e flavonoides, porém a menor partícula utilizada apresentou os melhores resultados. No teor de flavonoides, essa amostra também apresentou correlação positiva com todos os métodos de atividade antioxidante testados, mas não para o teor de compostos fenólicos totais, indicando que flavonoides devem ser os principais compostos fenólicos responsáveis pela atividade antioxidante dessa bebida. E dos compostos bioativos identificados, o chá de cáscara do Catucai Vermelho também apresentou maior teor de cafeína e de ácido clorogênico.

Apesar de já existirem diversos estudos com a casca e outros coprodutos do café, ainda são poucos estudos com o chá feito da casca, sendo importante a continuidade desse trabalho com novas análises que permitam caracterizar melhor os compostos bioativos, valorizando essa bebida.

Como perspectivas futuras a partir deste trabalho, estão a caracterização do perfil de compostos voláteis presentes no chá de cáscara de café utilizando cromatografia gasosa, e a realização de novos métodos de extração para análise de cromatografia líquida, com a perspectiva de identificar outros compostos bioativos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A.A.P. et al. Antibacterial Activity of Coffee Extracts and Selected Coffee Chemical Compounds against Enterobacteria. **J. Agric. Food Chem**. 2006, 54, 8738-8743.

ALVES, C.Q. et al. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. **Química Nova**, v. 33, p. 2202-2210, 2010.

ALVES, J.J. Café brasileiro de qualidade. **Universidade Federal de Uberlândia**. 2019. ANDRADE, A.P.S. Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (Coffea arábica). 2009.

AOAC. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Washington, DC, 1990.

ARPI, N. et al. Chemical Characteristics of Cáscara, Coffee Cherry Tea, Made of Various Coffee Pulp Treatments. IOP Conf. Series: **Earth and Environmental Science**709 (2021) 012030

BAGGIO, J. Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (Coffea arábica L.) como provável fonte de substâncias bioativas. 2006. **Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)** - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006

BASTOS, A.D.S. Traduzindo Le café, c'est pas sorcier: a importância dos cafés especiais e a presença da mulher na cafeicultura. **Trabalho de Conclusão de Curso (graduação)**—Universidade de Brasília, Instituto de Letras, Departamento de Línguas Estrangeiras e Tradução, 2019.

BORÉM, F.M. et al. Qualidade do café submetido a diferentes temperaturas, fluxos de ar e períodos de pré-secagem. **Coffee Science-ISSN 1984-3909**, v. 1, n. 1, p. 55-63, 2006.

BRAND, D. et al. Packed bed column fermenter and kinetic modeling for upgrading the nutritional quality of coffee husk in solid-state fermentation. **Biotechnology Progress**, v. 17, n. 6, p. 1065-1070, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n° 243, de 26 de julho de 2018. Dispõe Sobre Requisitos Sanitários dos Suplementos Alimentares. Diário Oficial da União, Brasília, 27 de julho de 2018.

CALDAS, S.S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, p. 1604-1617, 2011.

CAO, G.; ALESSIO, H. M.; CUTLER, R. G. Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. **Free radical biology and medicine**, v. 14, n. 3, p. 303-311, 1993.

CARVALHO, A.C. et al. Panorama e importância econômica do café no mercado internacional de commodities agrícolas: uma análise espectral. **Revista Agroecossistemas**, v. 9, n. 2, p. 223-249, 2018.

CARVALHO, D.S.D.; PAGANINI, C.P. Uma xícara (chá) de química. **Revista virtual** de química, v. 3, n. 1, p. 27-36, 2011.

CHIARADIA, M. C..; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografía associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química nova**, v. 31, p. 623-636, 2008.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento** da safra brasileira de café, Brasília, DF, v.8 safra 2022/23, n. 3, setembro 2023. COTINGUIBA, G. G. et al. Método de avaliação da defesa antioxidante: uma revisão

de literatura. Journal of Health Sciences, v. 15, n. 3, 2013.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L..; FENNEMA, O. R. (Ed.). Fennema's food chemistry. CRC press, 2007.

DE MARIA, C.A.B.; MOREIRA, R.F.A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, p. 99-105, 2007.

DE MELO MOURA, W.; LOPES, V.S.; DA SILVA, A.S.L. Sistemas de base agroecológica: cultivo orgânico de café arábica e conilon. In: **Pesquisa em Agroecologia: conquistas e perspectivas**, p. 123.- Viçosa, MG: Furnabe, (2019).

DE SALES, P.F.; LIMA, Lidiany, M.Z. Análise comparativa do perfil de compostos voláteis pela técnica de HS-SPME em amostras comerciais de chá verde e avaliação do efeito da infusão e da adição de sal. **ForScience**, v. 9, n. 1, p. e00769-e00769, 2021

DE SOUZA, W.F.M. et al. Evaluation of the volatile composition, toxicological and antioxidant potentials of the essential oils and teas of commercial Chilean boldo samples. **Food Research International**, v. 124, p. 27-33, 2019.

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.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistemas de Produção**, 2 - 2ª ed. Versão Eletrônica, 2006. Disponível em: Acesso em: nov. 2021.

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

FERNANDES, G. et al. Extração e purificação de cafeína da casca de café. 2007. FERRERES, F. et al. Simple and reproducible HPLC–DAD–ESI-MS/MS analysis of alkaloids in Catharanthus roseus roots. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 51, n. 1, p. 65-69, 2010.

FONSECA-GARCÍA, L.; CALDERÓN-JAIMES, L. S.; RIVERA, M. E. Capacidad antioxidante y contenido de fenoles totales en café y subproductos del café producido y comercializado en Norte de Santander (Colombia). **Vitae**, v. 21, n. 3, p. 228-236, 2014.

FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S. Coffee processing solid wastes: current uses and future perspectives. **Agricultural wastes**, v. 9, p. 155-189, 2009.

FREITAS, L.C.F.; RENÓ, M.L.G. Avaliação ambiental e econômica dos resíduos de café. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 27, p. 715-721, 2022.

GALANAKIS, C.M. (Ed.). Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications. **Academic Press**, 2017.

GOMES, S.; TORRES, A.G. Optimized extraction of polyphenolic antioxidant compounds from Brazil nut (Bertholletia excelsa) cake and evaluation of the polyphenol profile by HPLC. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 8, p. 2805-2814, 2016.

HEEGER, A. et al. Bioactives of coffee cherry pulp and its utilisation for production of Cáscara beverage. **Food chemistry**, v. 221, p. 969-975, 2017.

JIAMJARIYATAM, R. et al. Development of Cáscara Tea from Coffee Cherry Pulp, Journal of Culinary Science & Technology. 2022. DOI:

10.1080/15428052.2022.2106336

KRISTANTI, D.; SETIABOMA, W.; RATNAWATI, L. & SAGITA, D. Robusta coffee cherry fermentation: Physicochemical and sensory evaluation of fermented cáscara tea. **J Food Process Preserv**. 2022;46:e17054.

LAZZAROTTO, SR da S. et al. Método de Folin Ciocalteau adaptado para quantificar polifenóis em extratos de erva-mate. **Revista Movimenta**, v. 13, n. 3, 2020.

LERTITTIKUL, W.; BENJAKUL, S.; TANAKA, M. Characteristics and antioxidative activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein–glucose model system as influenced by pH. **Food Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 669-677, 2007.

LUDWIG, I.A. et al. Extraction of coffee antioxidants: Impact of brewing time and method. **Food Research International**, v. 48, n. 1, p. 57-64, 2012.

MACHADO, C.C.B. et al. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (Ilex paraguariensis). **Química nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.

MAHARANI, S.; MUSTIKAWATI, I.; NAILUFHAR, L. & ISTIQOMAH, S. The effect of brewing time on pH values, polyphenols content, and antioxidant activities of coffee husk tea (cáscara tea). **Journal of Physics: Conference Series** 1869 (2021) 012050

MAPA, Ministério da Agricultura e Pecuária. **Sumário Executivo – Café**, julho, 2023. MARCUCCI, M.C.; WOISKY, R.G.; SALATINO, A. Uso de cloreto de alumínio na quantificação de flavonóides em amostras de própolis. **Mensagem doce**, v. 46, n. 3, p. 234-239, 1998.

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

MORAIS, S.M.D. et al. Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, p. 315-320, 2009.

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.

MURLIDA, E. et al. Chemical characteristics of cáscara tea from several varieties of coffee in Aceh Province. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. p. 012078.

MURLIDA, E. et al. Chemical characteristics of cáscara tea from several varieties of coffee in Aceh Province. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science** 667 (2021) 012078

MURTHY, Pushpa S.; NAIDU, M. Madhava. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012.

MUSSATTO, Solange I. et al. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. Food and Bioprocess Technology, v. 4, n. 5, p. 661-672, 2011. NEVES, J.V.G.; SILVA, M.V. Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica. Dissertação de Mestrado do Programa de PósGraduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. 82f. - Itapetinga: UESB, 2016. NISETEO, T. et al. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition. Food chemistry, v. 134, n. 4, p. 1870-1877, 2012.

OKTAVIANI, S.; YUWANA, Y.; HIDAYAT, L. Coffee cherry's pulp variety and pulping delay time leading to cascara tea products. **International Journal of Agricultural Technology**, v. 17, n. 5, p. 1869-1886, 2021.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R.L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 10, p. 4619-4626, 2001. PRATES JÚNIOR, P. et al. Sistemas de manejo do cafeeiro e a comunidade de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa em Agroecologia: conquistas e perspectivas**, p. 105.- Viçosa, MG: Furnabe, (2019).

QUEIROZ, C. N. et al. A importância e aplicação da cromatografia gasosa na área farmacêutica: uma revisão da literatura. 2015.

RAMIREZ-CORONEL, M.A. et al. Characterization and estimation of proanthocyanidins and other phenolics in coffee pulp (Coffea arabica) by thiolysis—high-performance liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 1344-1349, 2004.

ROCHA, J.L.C.D et al. Determinação quantitativa por CLAE-DAD de salicilato de metila e atividade antinociceptiva em espécies do gênero Polygala (Polygalaceae) ocorrentes no semiárido e cultivadas. 2012. 76 f. **Dissertação (Mestrado Acadêmico em Recursos Genéticos Vegetais)** - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira

de Santana, 2012SACRAMENTO, V.M; VELOSO, P.H.F; ROYO, V.A. et al. Métodos para determinação de capacidade antioxidante. – Ponta Grossa - PR: **Atena**, 2023.

SALGADO, J. Alimentos funcionais. Oficina de Textos, 2017.

SÁNCHEZ-RANGEL, J.C et al. The Folin–Ciocalteu assay revisited: improvement of its specificity for total phenolic content determination. **Analytical Methods**, v. 5, n. 21, p. 5990-5999, 2013.

SANTOS, M.A; CHALFOUN, S.M.; PIMENTA, C.J. Influência do processamento por via úmida e tipos de secagem sobre a composição, físico química e química do café (Coffea arabica L). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 213-218, 2009.

SHOLICHAH, et al. The influence of coffee cherry fermentation on the properties of Cáscara arabica from Subang, West Java. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.** 1011 (2021) 012006.

SILVA, L.C.; MORELI, A.P.; SIQUEIRA, A.J.H. Café: preparo, secagem e armazenamento.2015. https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1040 768

SILVA, M.O. et al. Obtaining bioactive compounds from the coffee husk (Coffea arabica L.) using different extraction methods. **Molecules**, v. 26, n. 1, p. 46, 2020. SILVA, P.D. Determinação de compostos fenólicos por HPLC. **Tese de Doutorado.** Universidade da Beira Interior (Portugal). 2012.

SILVA, R.C.O.D. et al. Validação de metodologia analítica por CLAE-DAD para determinação de compostos fenólicos e atividade biológica em coprodutos agroindustriais. 2016. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SUNARHARUM, W.B.; YUDAWATI, A.N. & ASIH, N.E. Effect of different brewing techniques and addition of lemon peel (Citrus limon) on physico-chemical characteristics and organoleptic of cáscara tea. **IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.** 733 (2021) 012086.

TAVARES, P.E.R; CIPOLLI, K.M.V.A. B; SOUZA, E.C.G. Desenvolvimento e aceitação de geleia de casca de café (Coffea arabica L) saborizada com óleo de laranja. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 10., 2019, Vitória. Anais... Brasília, DF: Embrapa Café, 2019, 6 p.

TORRES, P.B. et al. Ensaio do potencial antioxidante de extratos de algas através do sequestro do ABTS•+ em microplaca. **Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo**, 2017.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. Dec. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. 1963.

YEN, G.C.; HSIEH, P.P. Antioxidative activity and scavenging effects on active oxygen of xylose-lysine maillard reaction products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 67, n. 3, p. 415-420, 1995.

ZHANG, J. et al. Preliminary Characterization of Phytochemicals and Polysaccharides in Diverse Coffee Cáscara Samples: Identification, Quantification and Discovery of Novel Compounds. **Foods**, v. 11, n. 12, p. 1710, 2022.