



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**RAYSSA CABRAL DANTAS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE**

**Natal- RN**

**Junho/ 2017**

**RAYSSA CABRAL DANTAS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE**

Estágio obrigatório apresentado junto ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito obrigatório à obtenção do título de Bacharel em Química.

**Natal- RN**

**Junho/2017**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Dantas, Rayssa Cabral.

Caracterização físico-química do óleo de café verde / Rayssa Cabral Dantas. - 2017.

54 f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Bacharelado em Química. Natal, RN, 2017.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr. Nedja Suely Fernandes.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr. Maria de Fátima Vitória de Moura.

1. Óleo de café verde - Monografia. 2. Análise térmica - Monografia. 3. Caracterização físico-química - Monografia. I. Fernandes, Nedja Suely. II. Moura, Maria de Fátima Vitória de. III. Título.

**RAYSSA CABRAL DANTAS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO- QUÍMICA DO ÓLEO DE CAFÉ VERDE**

Estágio obrigatório apresentado junto ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito obrigatório à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nedja Suely Fernandes.

Estágio obrigatório aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/2017

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nedja Suely Fernandes. (Orientadora)  
Instituto de Química/ UFRN

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Vitória de Moura (Co-Orientadora)  
Instituto de Química/ UFRN

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Grazielle Tavares Malcher  
Instituto de Química/ UFRN

**Natal-RN  
Junho/2017**

*Dedico esse trabalho aos meus pais, Francisco Ronildo e Maria Nilza,  
por todo amor, compreensão e incentivo em todos os dias da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida e, por me proporcionar saúde para trabalhar pelos meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, Francisco Ronildo Dantas e Maria Nilza Cabral Dantas, por acreditarem e sonharem junto comigo.

Agradeço ao meu irmão, Glaidson Cabral (*in memoriam*), por ter me incentivado nos estudos.

Agradeço a todos os docentes e educadores que passaram pela minha vida acadêmica até aqui, que me ajudaram tanto na minha vida como estudante como na minha formação pessoal.

Agradeço ao meu amigo, Ricardo Feliciano, que sempre me fez acreditar que eu seria capaz, e aos meus amigos feitos durante a graduação, Elton Marlon, Andrey Barbosa, e Raphaella Cabral que diariamente caminharam comigo, idealizando o mesmo sonho.

Agradeço aos colegas dos laboratórios LAQUAM e LaquaNAP: Geovane, Heloísa, Elmar e Janiele, por terem me ajudado na realização desse trabalho.

Agradeço a professora Maria de Fátima Vitória de Moura por disponibilizar o laboratório LaquaNAP para a realização das análises, assim como pela sua co-orientação durante o trabalho.

Agradeço a empresa Plantus e a Zelita Maria Santos Rocha pelo incentivo no projeto, e por conceder as amostras para a realização desse estágio. Sem isso não teria sido possível desempenhar o mesmo.

Agradeço ao técnico Joadir Humberto da Silva Júnior, por ter me ajudado na realização da análise térmica presente no trabalho.

Agradeço a Bruna do laboratório LAPET e a doutoranda Laís do LTT, assim como as alunas do DPET por terem contribuído e ajudado com as análises de viscosidade e densidade, respectivamente.

Agradeço ao professor Carlos Alberto Martinez, por ter ajudado na aquisição de reagentes específicos para a realização de algumas das análises.

Agradeço, por fim, a minha orientadora, professora e educadora Nedja Suely Fernandes, por me proporcionar e me receber de braços abertos durante todo o meu estágio e, principalmente por acreditar e se fazer tão presente durante esse período.

## RESUMO

A procura de matérias-primas alternativas na produção cosmética, de combustíveis e farmacêutica, tem aberto várias possibilidades do uso de óleos vegetais, entre eles o óleo de café verde. Obtido através do grão de café antes desse passar pelo processo de torrefação, o óleo de café cru vem se destacando na geração de produtos por suas propriedades hidratantes, emolientes e bloqueador solar. Além disso possui propriedades termogênicas devido a cafeína e, antioxidantes devido aos ácidos clorogênicos.

O trabalho foi realizado determinando-se sete características físico-químicas do óleo de café verde, e três diferentes análises termoanalíticas. As análises demonstraram altos valores de índice de acidez 13,71 (mg KOH/ 1g amostra), saponificação 217,44 (mg KOH/ 1g de amostra), iodo 101,47 (cg de iodo/ g de amostra) e peróxido 12,89 (mEq de peróxido/1000g amostra), comparando-se aos da literatura. A refração (1,482 a 26,5 °C), densidade (0,9195 g.cm<sup>-3</sup> a 20 °C) e os estudos reológicos demonstraram os resultados esperados.

As análises de TG, DTG e DCS foram feitas em ar sintético e em atmosfera de nitrogênio, havendo quatro perdas de massa em ar sintético e três em atmosfera de nitrogênio de acordo com a TG/DTG. A DSC demonstrou uma maior estabilidade do óleo de café verde em ar sintético, havendo apenas eventos exotérmicos nessa atmosfera.

**Palavras-Chave:** caracterização; óleo vegetal; café verde; físico-químico; análise térmica.

## ABSTRACT

The search for alternative raw materials in cosmetic, fuel and pharmaceutical production has opened up several possibilities for the use of vegetable oils, among them green coffee oil. Obtained through the coffee bean before it goes through the roasting process, the raw coffee oil has been outstanding in the generation of products for its moisturizing properties, emollients and sun block. It also has thermogenic properties due to caffeine and antioxidants due to chlorogenic acids.

The work was carried out by determining seven physical-chemical characteristics of the green coffee oil, and three different thermanalytic analyzes. The analyzes showed high values of acidity index 13.71 (mg KOH / 1g sample), saponification 217.44 (mg KOH / 1g of sample), iodine 101.47 (cg of iodine / g of sample) and peroxide 12, 89 (mEq of peroxide / 1000g sample), comparing to those in the literature. Refraction (1.482 at 26.5 ° C), density (0.9195 g.cm<sup>-3</sup> at 20 ° C) and rheological studies demonstrated the expected results.

The TG, DTG and DCS analyzes were done in synthetic air and in nitrogen atmosphere, with four mass losses in synthetic air and three in nitrogen atmosphere according to TG / DTG. The DSC demonstrated greater stability of the green coffee oil in synthetic air, with only exothermic events in the atmosphere.

**Keywords:** characterization; vegetable oil; green coffee; Physical-chemical; thermal analysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Grãos de café verde <i>Arabica</i> e <i>Robusta</i>	18
<b>Figura 2:</b>	Gráfico de produção e de consumo mundial de óleos vegetais.	20
<b>Figura 3:</b>	Gráfico de produção e de consumo de óleos vegetais no Brasil.	20
<b>Figura 4:</b>	Estrutura condensada do ácido linoléico e palmítico	23
<b>Figura 5:</b>	Reação de esterificação e hidrólise	25
<b>Figura 6:</b>	Reação de Saponificação	26
<b>Figura 7:</b>	Reação de Adição do tipo halogenação	26
<b>Figura 8:</b>	Reações envolvidas no índice de peróxido	27
<b>Figura 9:</b>	Óleo de café verde antes e após titulação com NaOH 0,1mol/L	30
<b>Figura 10:</b>	Determinação do índice de saponificação da amostra do óleo de café verde	31
<b>Figura 11:</b>	Determinação do índice de iodo da amostra do óleo de café verde	32
<b>Figura 12:</b>	Determinação do índice de peróxido da amostra do óleo de café verde	34
<b>Figura 13:</b>	Refratômetro de Abeé	35
<b>Figura 14:</b>	Densímetro modelo DDM 2911	35
<b>Figura 15:</b>	Reômetro Haake Mars	36
<b>Figura 16:</b>	Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600	37
<b>Figura 17:</b>	Comportamento da viscosidade pela taxa de cisalhamento do óleo de café verde	43
<b>Figura 18:</b>	Comportamento da tensão e taxa de cisalhamento do óleo de café verde.	44
<b>Figura 19:</b>	Comportamento da viscosidade e temperatura do óleo de café verde.	45
<b>Figura 20:</b>	TG/DTG em ar sintético do óleo de café verde	46
<b>Figura 21:</b>	Curva DSC em ar sintético do óleo de café verde	47
<b>Figura 22:</b>	TG/DTG em atmosfera de nitrogênio do óleo de café verde	48
<b>Figura 23:</b>	Curva DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de café verde	49

## LISTA DE SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
HCl	Ácido Clorídrico
I <sub>2</sub>	Iodo
I <sub>a</sub>	Índice de Acidez
I <sub>i</sub>	Índice de Iodo
I <sub>p</sub>	Índice de Peróxido
I <sub>s</sub>	Índice de Saponificação
KI	Iodeto de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiosulfato de Sódio
TG	Termogravimetria

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Composição em ácidos graxos, expressa em %, de óleo de café verde e torrado extraído por prensagem	22
<b>Tabela 2:</b>	Composição química da matéria insaponificável do óleo de café verde	23
<b>Tabela 3:</b>	Resultados para índice de acidez do óleo de café verde	39
<b>Tabela 4:</b>	Resultados experimentais índice de saponificação	40
<b>Tabela 5:</b>	Resultados para índice de iodo do óleo de café verde	40
<b>Tabela 6:</b>	Resultados Experimentais índice de peróxido	41
<b>Tabela 7:</b>	Médias das leituras de viscosidade e temperatura do óleo de café verde	44
<b>Tabela 8:</b>	Intervalos de temperatura da decomposição térmica do óleo de café verde em ar sintético	45
<b>Tabela 9:</b>	Intervalos de temperatura da decomposição térmica do óleo de café verde em atmosfera de nitrogênio	47

## SUMÁRIO

<b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2.0 OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS .....	17
<b>3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1 GRÃOS DE CAFÉ VERDE.....	18
3.2 DEFINIÇÃO DE ÓLEO.....	18
3.3 ÓLEOS VEGETAIS.....	19
3.4 ESTUDOS SOBRE ÓLEO DE CAFÉ VERDE.....	21
3.4.1 Extração do óleo de café verde .....	21
3.4.2 Mercado Brasileiro do óleo de Café Verde .....	21
3.4.3 Composição do Óleo de Café Verde.....	22
3.4.4 Aplicações do Óleo de Café Verde.....	24
3.5 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS E TERMOANALÍTICAS.....	24
<b>4.0 METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
4.1 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS .....	29
4.1.1 Determinação do índice de Acidez .....	29
4.1.2 Determinação do índice de Saponificação.....	30
4.1.3 Determinação do índice de iodo .....	32
4.1.4 Determinação do índice de peróxido .....	33
4.1.5 Determinação do índice de refração .....	34
4.1.6 Determinação da densidade .....	35
4.1.7 Determinação da viscosidade.....	35
4.2 ANÁLISE TÉRMICA .....	36
<b>5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>

5.1 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS .....	38
5.1.1 Índice de Acidez .....	38
5.1.2 Índice de Saponificação .....	39
5.1.3 Índice de Iodo .....	40
5.1.4 Índice de Peróxido .....	41
5.1.5 Refração .....	41
5.1.6 Densidade.....	42
5.1.7 Viscosidade.....	42
5.2 ANÁLISE TÉRMICA .....	45
5.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada do Óleo de Café Verde em Ar Sintético.....	45
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em Ar Sintético do Óleo de Café Verde .....	46
5.2.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada do Óleo de Café verde em Atmosfera de Nitrogênio .....	47
5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em Atmosfera de Nitrogênio do Óleo de Café Verde .....	49
<b>6.0 CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>51</b>
<b>8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>52</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO

De acordo com TSUKUI, et al. (2015) o Brasil é o primeiro produtor mundial de grãos de café verde. Juntamente com a potência produtora, o grão de café verde propicia a possibilidade de extração do seu óleo, material rico em compostos fenólicos como os ácidos clorogênicos e esteróis, onde se destaca o Beta-sitosterol (TURATTI, 2001), além da presença da cafeína.

A aplicação do óleo de café verde na indústria farmacêutica (LAGO, 2001), de cosméticos (SILVA, et al., 2015) e atuante como estimulante termogênico natural, faz dele ativo em pesquisas químicas e biológicas. No ramo de combustíveis, os óleos vegetais vêm sendo estudados no intuito de serem utilizados na produção de biodiesel, o qual é uma alternativa para a substituição de combustível derivado do petróleo. PEREIRA (2016) afirmou que o óleo de café verde é um potencial como fonte oleaginosa com alta capacidade na produção bioenergética, uma vez que apresentou resultados satisfatórios na produção de biodiesel via rota etílica.

Diante dessas aplicações, conhecer as propriedades físico-químicas do óleo de café verde se faz necessário. Os processos de oxidação e degradação que o óleo pode sofrer, faz com que haja alterações em sua composição e em seus aspectos organolépticos. A partir disso, suas aplicações já se tornam comprometidas.

Assim, a determinação dos índices de acidez, e peróxido por exemplo, são características químicas referentes ao grau de deterioração de óleos vegetais. O índice de iodo e saponificação determinam características quanto as insaturações e a quantidade de matéria saponificável presente no óleo, respectivamente. A densidade e a refração são propriedades físicas que também fazem parte da caracterização, e que é particular para cada material.

A viscosidade, principalmente na indústria cosmética, é uma propriedade essencial na caracterização do material. A fabricação de cremes e emulsões, por exemplo, tem essa propriedade como item avaliativo no controle de qualidade, sendo assim aferida tanto na matéria prima, que nesse caso pode ser o óleo de café verde ou qualquer outro óleo vegetal essencial, como no produto final.

A variação nas características do óleo indica que algo em uma de suas propriedades mudou, e isso significa que a qualidade do produto final em que o óleo será aplicado também irá mudar, afetando todo o processo. Por isso a importância de se conhecer suas características.

Por possuírem uma composição complexa e muito variável de substâncias, principalmente de ácidos graxos, muitas dessas substâncias presentes em óleos vegetais são facilmente termodegradáveis. O estudo térmico do óleo de café verde dá a possibilidade de conhecimento a respeito da sua estabilidade e de qual temperatura ocorre sua degradação.

Esses dados são importantes, por exemplo, no processo de estocagem do óleo, a fim de evitar a decomposição do mesmo, e garantir a qualidade final do produto no qual ele será aplicado, assim como podem auxiliar em etapas de extração que utilizem controle de temperatura.

## **2.0 OBJETIVOS**

### 2.1 GERAL

- Caracterizar os aspectos físicos- químicos do óleo de café verde;
- Determinar o comportamento térmico do óleo de café verde.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar índice de acidez
- Determinar índice de saponificação
- Determinar índice de iodo
- Determinar índice de peróxido
- Determinar índice de refração
- Determinar a densidade
- Determinar a viscosidade
- Avaliar seu comportamento térmico utilizando a Termogravimetria (TG) / Termogravimetria Derivada (DTG)
- Avaliar seu comportamento térmico utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

### 3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 GRÃOS DE CAFÉ VERDE

Segundo pesquisas realizadas entre o final de 2013 e final de 2014 pela ABIC, com coordenação da Embrapa Café, a segunda bebida mais consumida no Brasil, perdendo o primeiro lugar apenas para a água, é o café. Ainda segundo a ABIC, a exportação brasileira de café na safra 2014/15 (julho de 2014 a junho de 2015) registrou recorde de 36,49 milhões de sacas de 60 kg, movimentando nesse período cerca de US\$ 6,854 bilhões.

Entre as várias espécies de grãos de café existentes, as mais conhecidas e mais plantadas no Brasil e mundialmente são do tipo *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, também conhecidas como café *Arabica* e *Robusta*, respectivamente, as quais podem ser encontradas tanto como grãos verdes, como torrados. A Figura 1 demonstra a diferença visual dos dois tipos de grãos ainda verdes.

**Figura 1:** Grãos de café verde *Arabica* (esquerda) e *Robusta* (direita)



Fonte: TSUKUI, et al., 2013

O grão de café verde ou grão de “café cru”, consiste no grão anterior ao processo de torrefação, processo este que desenvolve alterações químicas, resultando no desenvolvimento de propriedades sensoriais, como por exemplo, cor, sabor e aroma característicos do café (FARINHOTO, 2012). De acordo com TSUKUI, et al. (2015) o Brasil é o primeiro produtor mundial em grãos de café verde.

#### 3.2 DEFINIÇÃO DE ÓLEO

Segundo a Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004 da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, que podem obter também outros lipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura.

Ainda de acordo com a ANVISA (2004) os óleos e gorduras se diferem apenas pelo estado físico à temperatura ambiente de 25 °C, sendo os primeiros líquidos, e as últimas sólidas ou pastosas.

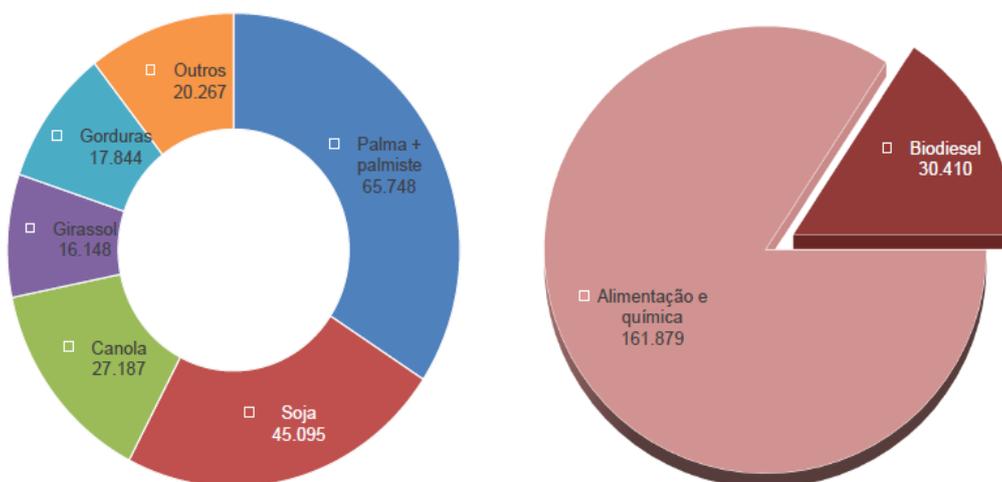
A diferença de estado físico do óleo para a gordura ocorre por causa da constituição química dos ácidos graxos formadores dos triglicerídeos na gordura, que se caracterizam pela ausência de ligações duplas, resultando em cadeias lineares maiores e aumentando a superfície de contato entre as moléculas. Como resultado, uma maior temperatura é necessária para ocorrer a fusão da gordura em óleo.

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

As diversas pesquisas e aplicações referentes aos óleos vegetais tem sido cada vez mais recorrentes, e com isso o conhecimento sobre as propriedades e estrutura desse tipo de material são essenciais. A indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética e de combustíveis vem tratando de alternativas para a substituição de alguns recursos não renováveis como o petróleo e seus derivados, por insumos alternativos.

Com a procura de outras possibilidades de matéria-prima, destacando-se a indústria de combustíveis, a qual objetiva utilizar fontes com menor impacto ambiental e que requeiram menores gastos de energia, a busca por óleos vegetais para a produção de biodiesel tornou-se uma demanda em crescimento. No ano de 2016, a ABIOVE em um congresso de óleos e gorduras demonstrou o mercado de óleos vegetais de acordo com a Figura 2 abaixo, que fornece dados sobre a produção e consumo mundiais em (mil ton.) de óleos vegetais no ano de 2014. Os gráficos mostram que a palma, palmiste e soja são os óleos vegetais mais produzidos mundialmente nesse ano, destacando o consumo pelas indústrias química e alimentícia.

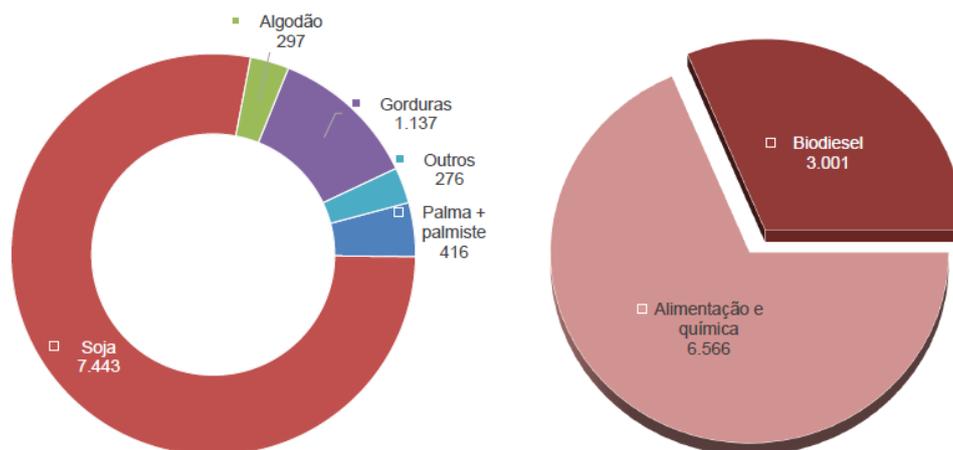
**Figura 2:** Gráfico de produção (esquerda) e de consumo (direita) mundial de óleos vegetais.



Fonte: Disponível em: [http://www.abiove.org.br/site/\\_FILES/Portugues/01072016-090847-09.\\_congresso\\_oleos\\_e\\_gorduras.pdf](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/01072016-090847-09._congresso_oleos_e_gorduras.pdf). Acesso em: 08/05/2017

Nesse mesmo congresso no ano de 2016, a ABIOVE apresentou também valores referentes a produção dos óleos vegetais no Brasil em (mil ton.) no ano de 2014, conforme a Figura 3, onde destaca-se a produção do óleo de soja. A indústria química e alimentícia ganha evidência no consumo desses óleos.

**Figura 3:** Gráfico de produção (esquerda) e de consumo (direita) de óleos vegetais no Brasil.



Fonte: Disponível em: [http://www.abiove.org.br/site/\\_FILES/Portugues/01072016-090847-09.\\_congresso\\_oleos\\_e\\_gorduras.pdf](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/01072016-090847-09._congresso_oleos_e_gorduras.pdf). Acesso em: 08/05/2017

### 3.4 ESTUDOS SOBRE ÓLEO DE CAFÉ VERDE

#### 3.4.1 Extração do óleo de café verde

Habitualmente o processo de extração de óleos vegetais ocorre por prensagem, processo pelo qual o rendimento é relativamente baixo, ou pelo uso de solventes orgânicos, que além de possíveis resíduos que contribuem na redução da qualidade do óleo, problemas ambientais podem ser promovidos pelo descarte inadequado desses solventes (SILVA, 2015).

A extração de óleos vegetais utiliza, geralmente, uma quantidade exagerada de solvente. No caso do grão de café o uso do solvente orgânico hexano. Além do grande volume de solvente utilizado, o tempo de extração também é elevado, necessitando com isso de técnicas mais eficientes e mais limpas (BESEGATTO, 2014).

BESEGATTO (2014) fez um estudo sobre um método limpo de extração com o uso do CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico, objetivando a extração do óleo de café verde sem indícios de solvente.

O fluido supercrítico, nesse caso o CO<sub>2</sub>, é elevado a uma temperatura e pressão acima da sua temperatura e pressão críticas, fazendo com que seu poder de solubilização aumente, e a separação do extrato e do óleo seja facilitada. O uso do CO<sub>2</sub> é recomendável por ser uma substância não-tóxica, não-inflamável e de custo relativamente baixo (MOHAMED; MANSOORI, 2002).

BESEGATTO (2014) observou que a extração do óleo de café verde por tecnologia supercrítica se mostrou favorável, uma vez que não houve resquícios de solvente, e que a variação das condições de pressão, temperatura e tempo de extração, resultaram em 3,68% de massa de extrato acumulada.

#### 3.4.2 Mercado Brasileiro do óleo de Café Verde

Em 3 de novembro de 2015 a Bureau de Inteligência Competitiva do Café, programa que busca oferecer informações e análises sobre o setor cafeeiro brasileiro, elaborou o relatório internacional VOL. 4 | N°. 8, sobre tendências do café. A Bureau relatou que a Cooperativa Regional de Cafeicultores em Guaxupé (Cooxupé) e a AQIA Química Industrial se uniram para fornecer insumos derivados do óleo e da biomassa do grão de café verde para serem utilizados na indústria de cosméticos e nutrição. De acordo com esse relatório, a saca de café de 60 Kg rende em torno de 4,8 Kg de óleo, o qual pode

ser vendido a 215 dólares por quilo. Já segundo RINCÓN (2011) o preço do óleo de café verde no mercado é de US\$170/kg.

Segundo TSUKUI (2015) o Brasil é o primeiro produtor mundial de grãos de café verde, onde o estado do Paraná deteve cerca de 3% da produção brasileira nos anos de 2013.

### 3.4.3 Composição do Óleo de Café Verde

Segundo OLIVEIRA DE (2013) o óleo de café verde é rico em compostos fenólicos, destacando-se os ácidos clorogênicos. Além dessas substâncias e da cafeína (um alcalóide), o óleo é rico em compostos insaponificáveis de acordo com SILVA (2015). Conforme LAGO (2001) a matéria insaponificável do óleo de café verde chega em torno de 12%, sendo os principais constituintes dessa fração, cafestol e caveol (terpenóides), os quais podem ocorrer de forma livre ou como monoésteres de ácidos graxos (SAVIAN, 2011). Os esteróis também estão presentes, sendo o Beta-sitosterol o principal componente da fração esterólica (TURATTI, 2001).

TURATTI (2001) fez um estudo em que comparou a porcentagem da composição em ácidos graxos no óleo de café verde e no óleo de café torrado. Ele concluiu que entre os ácidos graxos presentes no óleo de café verde, o ácido graxo insaturado predominante é o linoléico, e o saturado principal é o palmítico, e que o processo de torrefação não influenciou de maneira significativa na composição dos óleos, conforme apresenta a Tabela 1.

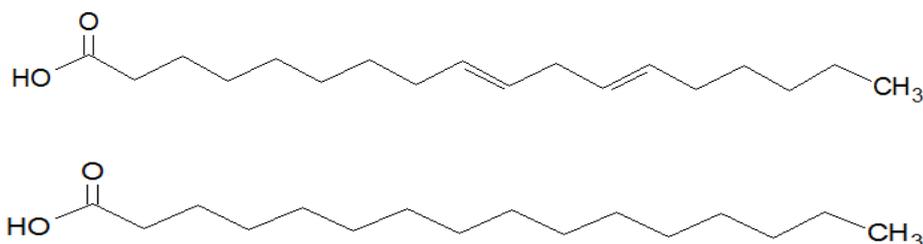
**Tabela 1:** Composição em ácidos graxos, expressa em %, de óleo de café verde e torrado extraído por prensagem

Ácido Graxo	Óleo de Café Torrado	Óleo de café verde
Palmítico	34,5	33,7
Estearico	8,9	9,1
Oléico	10,2	10,4
Linoléico	40,3	41,0
Araquídico	4,0	3,9
Eicosenóico	0,3	0,3
Linolênico	1,1	1,0
Behênico	0,7	0,6

Fonte: TURATTI, 2001. Adaptado.

A Figura 4 apresenta as estruturas dos dois principais ácidos graxos do óleo de café verde.

**Figura 4:** Estrutura Condensada do ácido linoléico (acima) e palmítico (abaixo).



Fonte: Própria

De acordo com a ABIC, a cafeína é o único componente termoestável, não sendo destruída no processo de torrefação excessiva (acima de 220 °C). As demais substâncias como aminoácidos, açúcares, lipídeos e ácido clorogênico podem ser destruídas, preservadas ou formadas na torra. A Tabela 2 mostra a composição química insaponificável do café verde, do tipo *Robusta* e *Arabica*.

**Tabela 2:** Composição química da matéria insaponificável do óleo de café verde

Componente	Café Arábica (% em base seca)	Café Robusta (% em base seca)
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas (41%=K)	4,2	4,4
Ácido Clorogênico Total	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos Livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Fonte: Encyclopedia of Food Science, Technology and Nutrition Academic Press, 1993. Disponível em:

<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=161&sid=81>. Acesso em: 17/05/2017. Adaptado.

#### 3.4.4 Aplicações do Óleo de Café Verde

De acordo com MONTEIRO; TRUGO, (2005) a cafeína tem propriedades farmacológicas e fisiológicas, destacando-se como estimulante do sistema nervoso central, e do músculo cardíaco. Além disso, a literatura atribui à cafeína função termogênica natural, acelerando o metabolismo, e sendo utilizada em produtos que auxiliam no processo de emagrecimento.

Ainda segundo MONTEIRO; TRUGO (2005) os compostos fenólicos são notórios pelo seu poder antioxidante *in vitro*. No caso do café, os ácidos clorogênicos são os compostos fenólicos encontrados em maior quantidade, sendo a eles atribuídos o caráter antioxidante do óleo de café verde. No processo de torra, esses compostos são intensamente degradados, liberando compostos voláteis do aroma como o fenol.

Sendo um composto rico em material insaponificável e em esteróis, o óleo de café verde é um forte produto na indústria de cosméticos. Sua composição permite propriedades emolientes, amaciantes, hidratantes e de bloqueador solar (SILVA, et al., 2015). CHIARI, et al. (2013) em um estudo relacionado ao óleo de café verde na síntese de protetor solar, e sua aplicação na saúde, obteve resultados que sugeriram o uso do óleo como um produto de potencial em filtros solares, tendo ele eficiência na proteção da pele. A presença de esteróis na sua matéria insaponificável, o faz útil na indústria farmacêutica na produção de hormônios (LAGO, 2001), e como princípio ativo em propriedades cosméticas (TURATTI, 2001).

Assim como os demais óleos vegetais, o óleo de café verde também é estudado para a aplicação no ramo de combustíveis, no intuito de ser utilizado na produção de biodiesel, o qual é uma alternativa para a substituição de combustível derivado do petróleo, auxiliando no desenvolvimento de uma química verde.

#### 3.5 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS E TERMOANALÍTICAS

Segundo LUTZ (2008) as determinações feitas na análise de óleos e gorduras são expressões de suas propriedades, tanto física quanto químicas, sendo determinado índices de iodo, saponificação, peróxido, acidez e constantes físicas como o índice de refração e densidade. Todas essas análises servem como parâmetros de identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras.

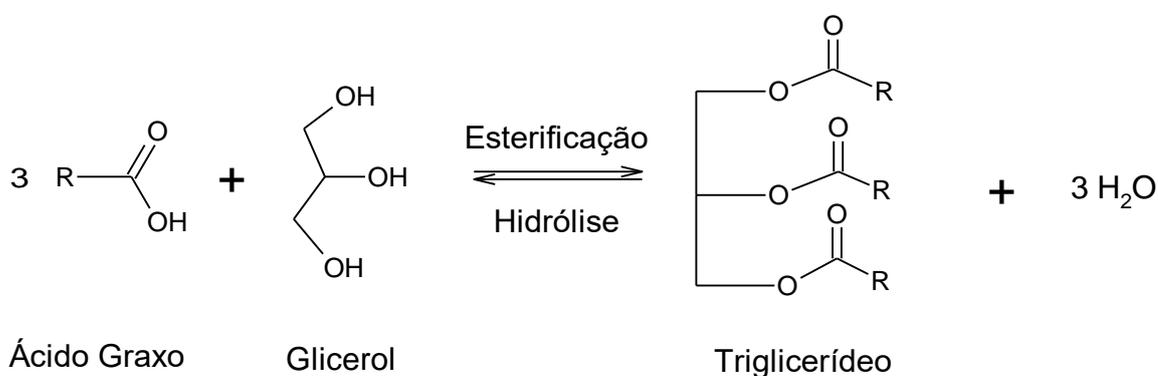
Devido ao crescimento da aplicabilidade de óleos vegetais na indústria alimentícia e cosmética, por exemplo, o estudo da viscosidade e do comportamento térmico se

tornaram essenciais para se conhecer as características do material e conseqüentemente sua estrutura, sendo utilizados como referências para o controle de qualidade.

A determinação do índice de acidez é essencial no parâmetro de qualidade de óleos vegetais, visto que ele indica o grau de pureza e o estado de deterioração do óleo, também conhecido como rancidez hidrolítica. Segundo CECCHI (2003) o índice de acidez é o número de mg de KOH requerido para neutralizar ácidos graxos livres em 1g de amostra.

Os triglicerídeos presentes na estrutura do óleo sofrem uma reação de hidrólise (reação inversa a esterificação), fazendo com que as cadeias de ésteres sofram quebras, liberando ácidos graxos livres e álcool, conforme a Figura 5.

**Figura 5:** Reação de esterificação e hidrólise



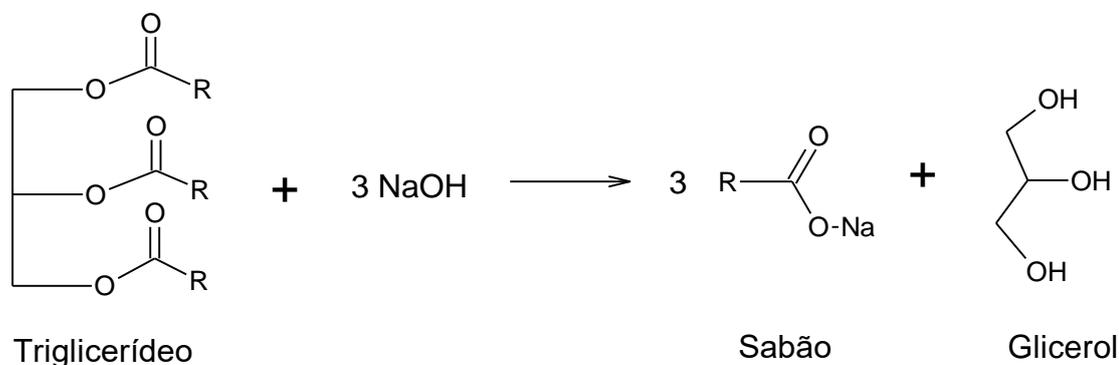
Fonte: Própria

Segundo a ANVISA (2010) os índices elevados de acidez indicam hidrólise acentuada dos ésteres constituintes da matéria graxa. Os ácidos graxos provenientes das quebras nas cadeias de ésteres reagirão com a base durante a titulação para a determinação do índice de acidez. A concentração dos íons hidrogênio se alteram quase sempre por processos de decomposição, seja ele por hidrólise, oxidação ou fermentação (MENDONÇA, et al., 2008), sendo a atividade bacteriana, ação catalítica como luz e calor, umidade e tratamentos químicos do processo de extração fatores que levam a esses processos.

O índice de saponificação de óleos e gorduras segundo LUTZ (2008) é o número de mg de KOH necessário para saponificar um grama de amostra. Ou seja, esse índice identifica a quantidade de base necessária para saponificar o conteúdo lipídico da amostra.

A base adicionada irá reagir com os triglicerídeos presentes no óleo através de uma hidrólise básica, ou reação de saponificação, conforme a Figura 6. E diferente do índice de acidez, nesse caso, existe a influência da temperatura na reação.

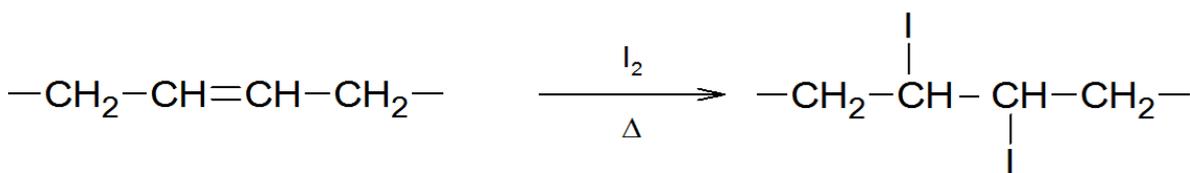
**Figura 6:** Reação de Saponificação



Fonte: Própria

O índice de iodo pelo método de Wijs expressa o grau de insaturação de um óleo ou gordura segundo LUTZ (2008), sendo expresso em termos de centigrama de iodo absorvido por grama de amostra. O iodo pode ser introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos. Assim, quanto maior o grau de insaturação do óleo, mais iodo poderá ser absorvido, aumentando conseqüentemente o valor desse índice (MENDONÇA, et al., 2008). A reação ocorre como na Figura 7 a seguir.

**Figura 7:** Reação de Adição do tipo halogenação



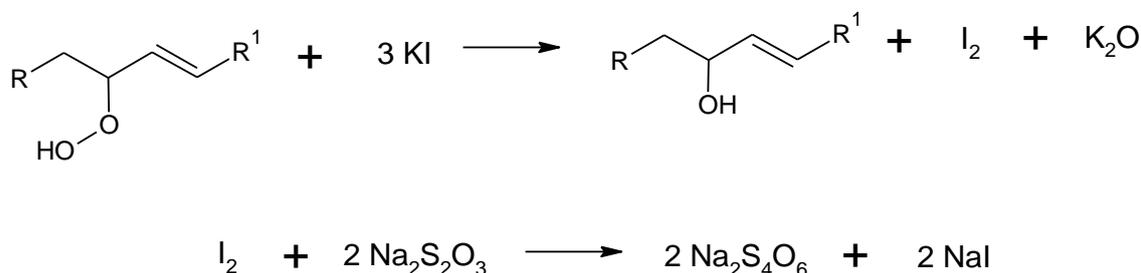
Fonte: Própria

De acordo ainda com LUTZ (2008) o índice de peróxido determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio, sendo essas substâncias consideradas como peróxidos ou outras provenientes da oxidação do óleo.

Segundo MENDONÇA, et al. (2008), no início da oxidação do óleo há formação de peróxidos orgânicos, os quais possuem um alto poder oxidante, e reagem com o iodeto de potássio, liberando iodo. O iodeto é oxidado a iodo pelos peróxidos, sendo o iodo

titulado com tiosulfato de sódio em presença de amido como indicador. A Figura 8 demonstra essa reação.

**Figura 8:** Reações envolvidas no índice de peróxido



Fonte: Disponível em: <http://scielo.br/pdf/qn/v22n1/1143.pdf>. Adaptado.

Acesso em: 23/04/2017

De acordo com CECCHI (2003): “Índice de refração é a razão entre a velocidade de radiação de uma frequência particular no vácuo e a velocidade de radiação da mesma frequência no meio considerado. ”

Em óleos e gorduras o índice de refração aumenta com o aumento das cadeias de seus ácidos graxos constituintes e com o grau de insaturação desses ácidos graxos. Além disso está ligado ao índice de iodo, podendo ser usado como controle do processo de hidrogenação (RIBEIRO, SERAVALLI,2007).

A densidade é um parâmetro físico, e é definida como a razão entre massa e volume de uma substância, tendo como unidades mais utilizadas a (g/cm<sup>3</sup>) e a (g/ mL). Segundo CECCHI (2003) a densimetria é importante na caracterização de óleos, vinhos, sucos e bebidas quanto a adulteração, sendo possível determinar se houve adição de água ou contaminantes, uma vez que cada substância possui sua densidade característica.

Segundo CANCIAM (2010) a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diversas partes de um fluído, caracteriza-se como a sua viscosidade. Ainda de acordo com CANCIAM (2010) o estudo dessa propriedade em óleos vegetais é essencial para controle de qualidade, avaliação sensorial e compreensão da estrutura desses materiais.

Em 1929 E.C. Bingham conceituou: " A reologia é o estudo da deformação e fluxo dos materiais". A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de uma tensão, a qual é denominada tensão de cisalhamento.

Outro conceito pertinente quanto à reologia é o de taxa de cisalhamento, no qual MELO (2010) compreende como o deslocamento relativo das partículas do fluido. Ou seja, refere-se ao quanto as camadas do fluido deslizam umas sobre as outras. As propriedades reológicas de um óleo vegetal dependem de fatores como a temperatura, taxa de cisalhamento e pressão.

Tais conceitos possibilitam a classificação de fluídos em dois comportamentos reológicos: Os newtonianos em que a taxa de deformação é proporcional a tensão de cisalhamento, e os não-newtonianos que não se encaixam nesse primeiro conceito.

Técnicas termoanalíticas são aquelas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos é medida em função da temperatura (SKOOG, 2009).

Ainda segundo SKOOG (2009) em uma análise termogravimétrica a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura e do tempo, enquanto há um aumento de temperatura.

A partir de resultados obtidos por TG, a Derivada da Termogravimetria (DTG) permite que a derivada de massa em relação ao tempo seja registrada em função da temperatura ou do tempo (DENARI, 2012).

O equipamento que permite esse tipo de análise é composto basicamente por uma termobalança, forno, suportes para amostras, sensor e programador de temperatura e, um registrador de controle de atmosfera do forno (DENARI, 2012).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ainda segundo DENARI (2012) é uma técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

A TG/DTG, portanto, utiliza a massa como propriedade da sua análise, e a DSC utiliza a diferença de energia, relacionando-se com as entalpias do material.

## 4.0 METODOLOGIA

Foram feitas 10 análises do óleo de café verde, sendo 7 análises físico-químicas e 3 análises térmicas, seguindo as metodologias abaixo descritas. O óleo de café verde foi extraído pela empresa *Plantus- Essência em todos os sentidos*. A amostra tem como data de fabricação 18 de março de 2016 e validade de 18 de março de 2018, com o lote: OLFCFV/181603.

### 4.1 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS

As análises foram feitas seguindo a metodologia do Manual do Adolfo Lutz, titulado “*Métodos físico-químicos para análise de alimentos*” LUTZ (2008).

#### 4.1.1 Determinação do índice de Acidez

Para a realização dessa metodologia, foi adicionado em um erlenmeyer de 125 mL cerca de 2,0 g da amostra de óleo de café verde, com 25 mL de uma solução éter-álcool (2:1) v/v previamente preparada e, 2 gotas do indicador de fenolftaleína. Após solubilizar a amostra, foi feita a titulação com NaOH 0,1 mol/L contido em uma bureta de 25 mL.

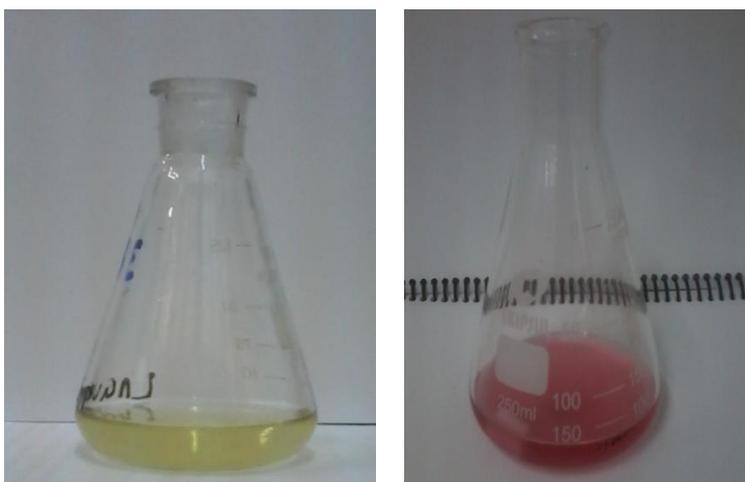
A titulação foi iniciada e só interrompida quando a coloração rósea se fez presente, persistindo a mesma por mais de 30 segundos. Observou-se o volume de NaOH gasto, sendo o procedimento feito em triplicata, seguindo posteriormente com os cálculos de acordo com a Equação 1 indicada por LUTZ (2008).

$$I_a = \frac{V \times f \times 5,61}{P (g)} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que, V = volume (em mL) da solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação e f = seu fator de correção; 5,61 é o resultado de 0,1 x 56,1 referentes a concentração teórica do NaOH e a massa molar do KOH (que também pode ser utilizado no lugar do NaOH), respectivamente; E P = massa (em g) da amostra de óleo usada.

A Figura 9 expõe o procedimento feito para a determinação do índice de acidez. A imagem à esquerda refere-se a amostra de óleo de café verde sendo solubilizada na solução éter-álcool 2:1 antes da titulação com NaOH e, à direita, após a titulação com a solução já rosa.

**Figura 9:** Óleo de café verde antes (a esquerda) e após (a direita) titulação com NaOH 0,1mol/L



Fonte: Própria

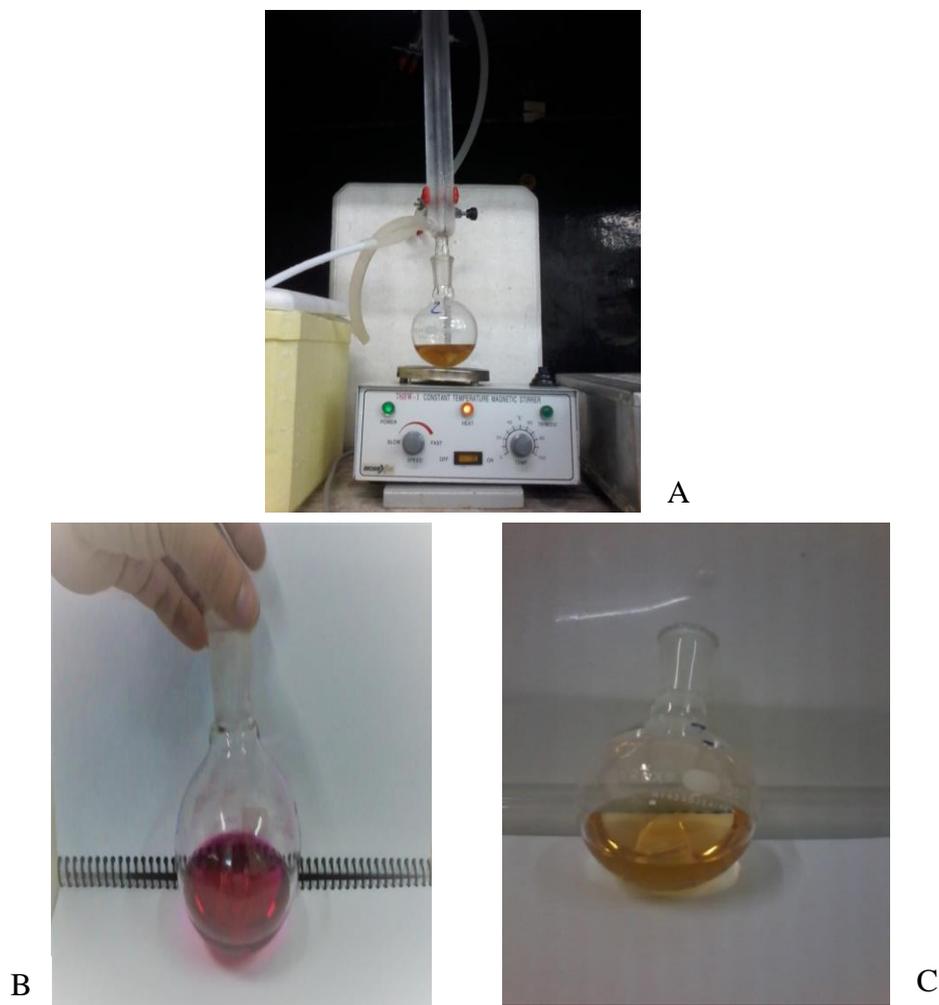
#### 4.1.2 Determinação do índice de Saponificação

Para a determinação desse índice, foi feito inicialmente a metodologia sem a presença da amostra, ou seja, o branco. Assim, 50 mL de uma solução alcóolica de KOH 4% (m/v) foi adicionada em um balão volumétrico de fundo redondo de 250 mL, o qual foi deixado sob agitação constante durante 1h, sob aquecimento a uma temperatura de 70 °C, com a conexão de um condensador de refluxo vertical.

Após 1h no aquecimento e sob o refluxo, a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente de 25 °C, sendo acrescentado em seguida 1 mL do indicador de fenolftaleína. Por fim foi feita a titulação com a solução de HCl 0,5 mol/L previamente preparada e inserida em uma bureta de 25 mL.

A titulação só foi interrompida quando houve o desaparecimento da cor rósea. Todo o procedimento acima descrito foi feito em triplicata com o acréscimo da amostra. Cerca de 4g do óleo de café verde foi adicionado juntamente com os 50 mL da solução alcóolica de KOH 4% (m/v), repetindo todo o método seguido no branco. A Figura 10 a seguir demonstra a metodologia feita com a presença do óleo de café verde.

**Figura 10:** Amostra do óleo de café verde e solução alcóolica de KOH 4%, em sistema de refluxo para determinação do índice de saponificação (A); Solução rósea com indicador de fenolftaleína antes da titulação (B); Solução amarela após titulação com HCl 0,5 mol/L (C).



Fonte: Própria

Para a realização dos cálculos, foi utilizada a Equação 2 indicada por LUTZ (2008).

$$I_s = \frac{28,06 \times f \times X (B-A)}{P (g)} \quad (\text{Equação 2})$$

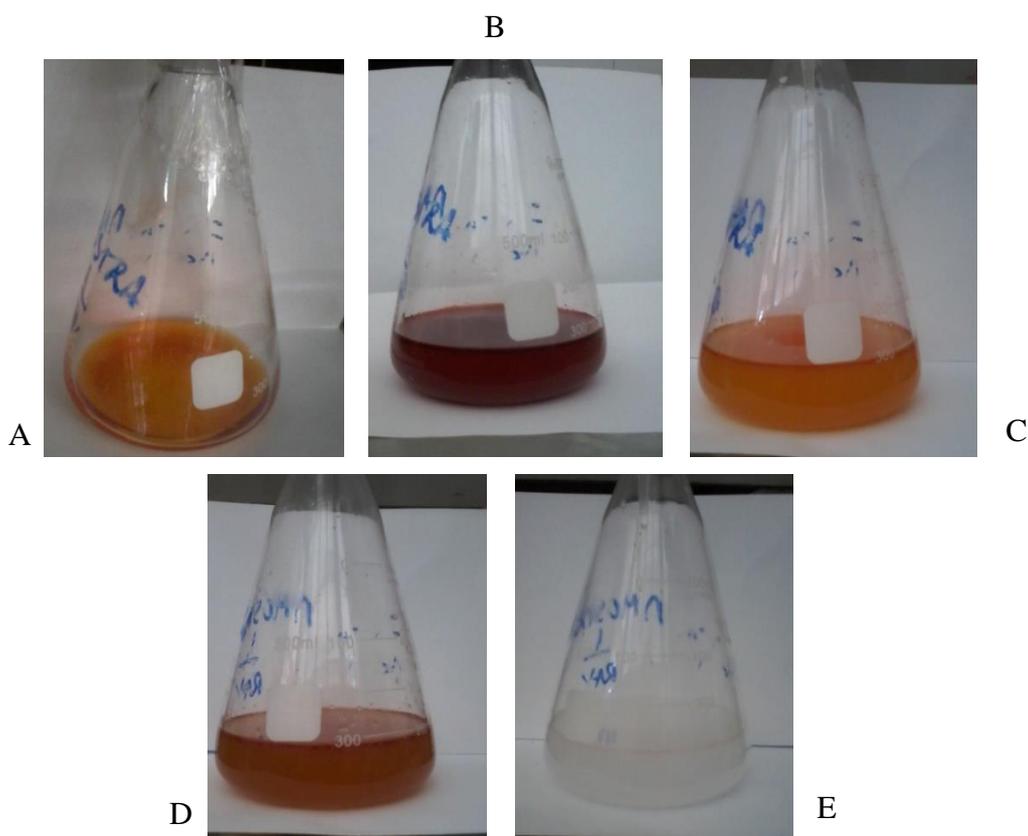
Em que, 28,06 refere-se a  $\frac{1}{2}$  mol de KOH; f = fator de correção da solução de HCl 0,5M; B = volume gasto na titulação do branco; A = volume gasto na titulação da amostra; e P = massa (em g) da amostra de óleo usada.

#### 4.1.3 Determinação do índice de iodo

A determinação desse índice foi feita pelo método de Wijs. Cerca de 0,25g da amostra do óleo de café verde foi pesada em um erlenmeyer de 500 mL devidamente tampado, e nele adicionado 10 mL de ciclohexano e 25 mL da solução de Wijs. A solução foi deixada em repouso sob o abrigo da luz por 30 minutos. Após o repouso, 10 mL de uma solução de KI 15% m/v previamente preparada e, 100 mL de água fervida e fria foram adicionadas à reação.

A solução contida no erlenmeyer foi então titulada com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até o surgimento de uma cor amarela clara. Adicionou-se 1 mL da solução indicadora de amido a 1% m/v, e continuada a titulação até o desaparecimento completo de coloração. As etapas são demonstradas conforme a Figura 11 abaixo.

**Figura 11:** Amostra do óleo de café verde com ciclohexano e solução de Wijs (A); Solução após adição de KI 15% e água (B); Solução após titulação com Tiosulfato de Sódio 0,1M (C); Solução com indicador de amido 1% (D); Solução após titulação com presença do indicador (E).



Fonte: Própria

Para a realização dos cálculos, foi utilizada a Equação 3 indicada por LUTZ (2008).

$$I_i = \frac{(V_b - V_a) \times M \times 12,69}{P (g)} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:  $V_b$ = mL gasto na titulação do branco;  $V_a$ = mL gasto na titulação da amostra;  $M$ = molaridade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 12,69 é um fator proveniente dos valores de  $k$  e da massa do iodo molecular  $\text{I}_2$ ;  $P$  = massa (em g) da amostra de óleo usada.

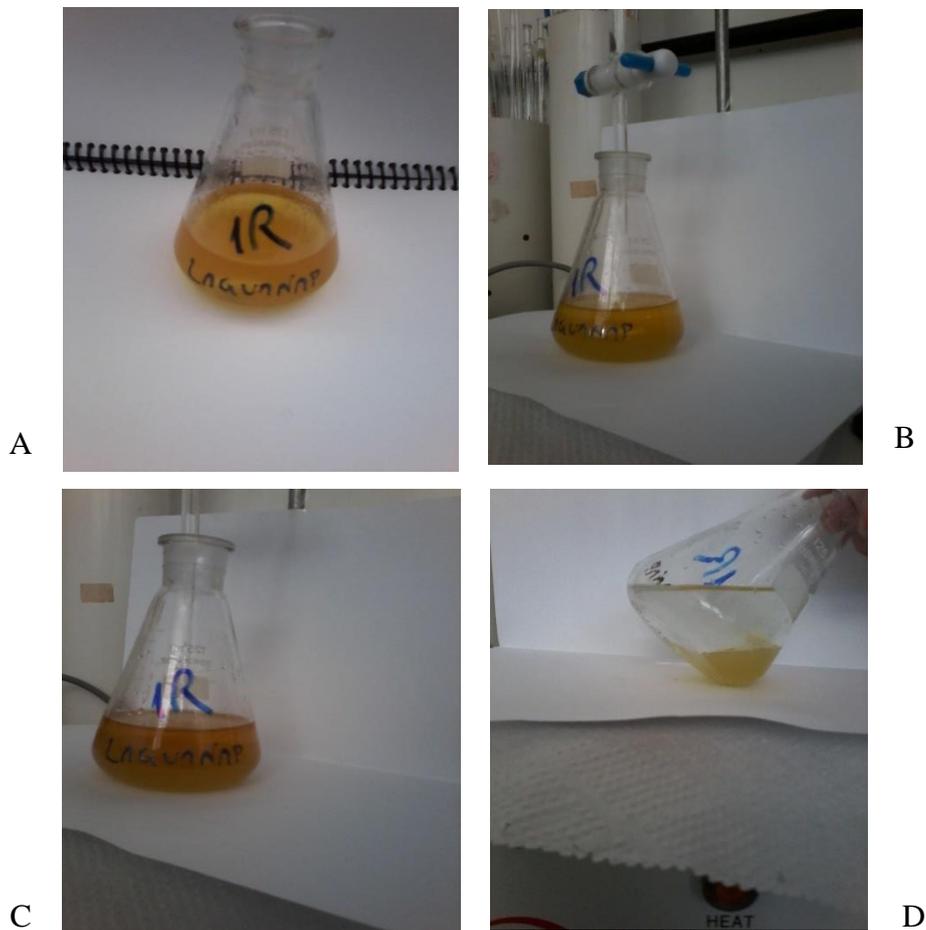
#### 4.1.4 Determinação do índice de peróxido

A determinação desse índice consistiu em pesar cerca de 5 g da amostra de óleo de café verde em um erlenmeyer de 250 mL, e nele adicionado 30 mL de uma solução de ácido acético- clorofórmio 3:2 previamente preparada, fazendo a diluição da amostra.

Logo em seguida 0,5 mL de uma solução de saturada de KI foi adicionada no meio, deixando-a sob o abrigo da luz por 1 minuto. Foi acrescentado 30 mL de água e feita a titulação com tiosulfato de sódio 0,01N, em constante agitação, até a coloração amarela quase desaparecer.

Foi adicionado 0,5 ml de solução de amido indicadora 1% m/v e continuada a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. O procedimento foi feito em triplicata, e realizado um branco seguindo a mesma metodologia, porém sem a presença da amostra. A Figura 12 abaixo demonstra as etapas seguidas.

**Figura 12:** Amostra de óleo de café verde com solução de ácido acético- clorofórmio 3:2, KI e água (A); Titulação com tiosulfato de sódio 0,01N (B); Acréscimo da solução de amido indicadora (C); Titulação final com tiosulfato de sódio 0,01N (D).



Fonte: Própria

Para a realização dos cálculos, foi utilizada a Equação 4 indicada por LUTZ (2008).

$$I_p = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{P (g)} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: A= mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01N gasto na titulação da amostra; B= mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01N gasto na titulação do branco; N= normalidade da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; f= fator de correção de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; P = massa (em g) da amostra de óleo usada.

#### 4.1.5 Determinação do índice de refração

Para essa metodologia foi utilizado um refratômetro de Abbé e uma gota da amostra de óleo de café verde, a 26,5 °C. O equipamento utilizado foi equivalente ao demonstrado na Figura 13 a seguir.

**Figura 13:** Refratômetro de Abeé



Fonte: Disponível em: <http://www.medicalexpo.com/pt/prod/kern-sohn/product-69008-665391.html>.

Acesso em 11/04/2017

#### 4.1.6 Determinação da densidade

Para essa análise, foi utilizado um medidor de densidade automático da marca Rudolph Research Analytical, e de modelo DDM 2911. O equipamento necessitou apenas de cerca de 1,0 mL para fazer a análise da amostra, sendo seu modelo demonstrado na Figura 14.

**Figura 14:** Densímetro modelo DDM 2911



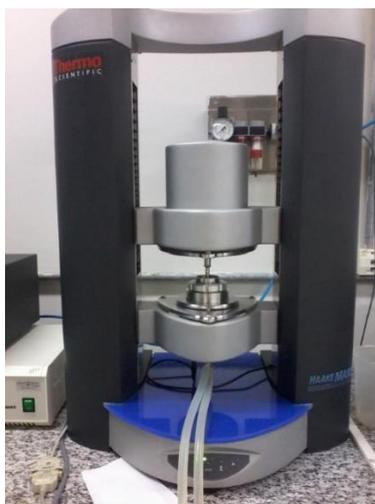
Fonte: Disponível em: <http://rudolphresearch.com/products/density-meters/ddm-2911>. Acesso em

11/04/2017

#### 4.1.7 Determinação da viscosidade

Para essa análise foi utilizado um Reômetro Haake Mars da Thermo Scientific, com sensor do tipo cilindros coaxiais, de modelo DG41Ti e um controlador de temperatura do tipo DC50 acoplado ao equipamento. As medidas foram realizadas a 20, 30, 40, 50 e 60°C, com uma taxa de cisalhamento variando de 1 a 50 s<sup>-1</sup>. A Figura 15 ilustra o modelo usado.

**Figura 15:** Reômetro Haake Mars



Fonte: Própria

#### 4.2 ANÁLISE TÉRMICA

O estudo térmico do óleo de café verde foi realizado em um Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600, tendo como fabricante a TA Instruments, como mostra a Figura 16. Os resultados possibilitaram a plotagem de curva Termogravimétrica (TG), Derivada da curva Termogravimétrica (DTG), e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com o auxílio do software TA Universal Analysis. Foi utilizado um cadinho de  $\alpha$ - Alumina, e cerca de 7 mg da amostra. As condições dos ensaios foram os seguintes:

- Gás de purga: Nitrogênio e Ar sintético;
- Vazão do gás de purga: 50mL/min;
- Razão de aquecimento: 10°C/min;
- Temperatura: 30°C a 700°C.

**Figura 16:** Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600



Fonte: Disponível em: <http://www.directindustry.com/pt/prod/ta-instruments/product-38477-1306471.html>. Acesso em 13/04/2017

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS

#### 5.1.1 Índice de Acidez

Os ácidos graxos livres que não são naturais do óleo vegetal, e que, portanto, são resultantes das quebras das cadeias dos triglicerídeos pela hidrólise ácida, implicam no aparecimento de odores e sabores (ranço) não desejáveis, principalmente se utilizado em alimentos. As principais causas dessa deterioração são devido a atividade bacteriana, tratamentos químicos no processo de extração do óleo, umidade ou, ação catalítica como luz e calor (ANVISA, 2010).

Tendo como função orgânica de ácido carboxílico, os ácidos graxos livres na amostra de óleo irão reagir com a base adicionada através de uma reação de neutralização. Portanto, quanto maior o volume de base utilizada, significa que um maior número de ácidos graxos livres está presente no óleo, indicando um maior índice de acidez.

A Resolução RDC- N° 270, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA, voltada a legislação sanitária de alimentos, recomenda que óleos prensados a frio e não refinados devem conter no máximo 4,0 mg KOH/ g de óleo.

MAGGIOLI (2014) em seus estudos, encontrou um índice de acidez para o óleo de café verde em (% de ácido. Oleico) de 3,4793 mg KOH. g<sup>-1</sup>. PEREIRA (2016) utilizou a mesma metodologia descrita nesse trabalho e encontrou um índice de acidez de 1,16 mg KOH/ g de óleo.

A Tabela 3 demonstra os resultados da triplicata para o índice de acidez do óleo de café verde, obtidos em mg KOH/ g de óleo e em % de ácido oleico. Segundo LUTZ (2008) para expressar o índice de acidez como acidez em ácido oleico, o resultado obtido deve ser dividido por 1,99.

Foi observado um resultado muito elevado do índice de acidez para a amostra analisada, comparando tanto com os resultados de PEREIRA (2016) em mg KOH/ g de óleo, como os de MAGGIOLI (2014) em % de ácido oleico.

Analisando também com a Resolução RDC- N° 270 da ANVISA, a amostra não está dentro dos parâmetros da legislação para o uso em alimentos. Esse método de análise mostrou que possivelmente a amostra sofreu algum processo de oxidação durante seu armazenamento, de acordo com os resultados obtidos. Os dados estatísticos de desvio-

padrão de 0,0264 para o índice em mg KOH/ 1g amostra e, 0,0115 em % de ácido oléico obtiveram valores satisfatórios. A média obtida foi de 13,74 e 6,89, respectivamente.

**Tabela 3:** Resultados para índice de acidez do óleo de café verde

<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Volume de NaOH 0,089 mol/L gasto (mL)</b>	<b>Índice de Acidez (mg KOH/ 1g amostra)</b>	<b>Índice de Acidez em % ácido oléico</b>
2,0061	5,5	13,69	6,88
2,0057	5,5	13,70	6,88
2,0717	5,7	13,74	6,90

Fonte: Própria

A metodologia descrita pela ANVISA (2010) dá a possibilidade de utilizar o KOH como outra opção de base forte para a determinação do índice de acidez em óleos e gorduras. O mesmo procedimento utilizado para a determinação com NaOH, seguindo a metodologia de LUTZ (2008) foi feita com KOH, obtendo resultados semelhantes.

#### 5.1.2 Índice de Saponificação

Segundo a ANVISA (2010) o índice de saponificação fornece indícios de adulterações da matéria graxa com substâncias insaponificáveis.

Ao reagir os triglicerídeos com a base, haverá a formação de sabões e álcool. A base que não saponificou e que foi adicionada em excesso à reação, irá reagir com o HCl durante a titulação. Assim, a diferença de volume de ácido utilizado no branco (sem a amostra de óleo) e o volume utilizado com a amostra após saponificar, fornecerá o resultado da quantidade de matéria saponificável presente no óleo de café verde. Desse modo tem-se uma titulação indireta, onde ocorre tanto a reação de hidrólise básica como uma neutralização.

Utilizando também a metodologia do Adolfo Lutz, PEREIRA (2016) encontrou para o óleo de café verde o valor de 209,36 mg KOH/1g amostra. LAGO (2001) encontrou um Is de 200 mg KOH.g<sup>-1</sup> e, MAGGIOLI (2014) encontrou 183,84 mg KOH.g<sup>-1</sup>.

A Tabela 4 abaixo demonstra os resultados encontrados para o óleo de café verde. O primeiro ensaio forneceu um valor próximo dos encontrados por PEREIRA (2016) e LAGO (2001). Entretanto, os dois últimos ensaios demonstraram um crescente desvio do valor inicial, obtendo-se uma média de 217,44, aumentando de forma significativa o desvio- padrão da análise para 9,69.

**Tabela 4:** Resultados experimentais índice de saponificação

<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Volume de HCl 0,491mol/L gasto (mL)</b>	<b>Índice de Saponificação (mg KOH/ 1g de amostra)</b>
0g (branco)	66	-
4,0845	35	209,13
4,1635	33,5	215,09
3,9987	32,9	228,09

Fonte: Própria

### 5.1.3 Índice de Iodo

O índice de iodo é responsável por expressar o grau de insaturação do óleo. A reação ocorre através da quebra das duplas ligações para em seguida o iodo ser inserido. Portanto, o iodo permanecerá reagido enquanto houver insaturações nos ácidos graxos. Segundo LUTZ (2008) a fixação do iodo ocorre nas ligações etilênicas dos ácidos graxos.

Durante o procedimento, ao adicionar o indicador de amido, a solução deveria ficar com coloração azul. Contudo, conforme demonstrou a imagem (D) da Figura 11, isso não ocorreu, sendo possivelmente um problema com o amido utilizado.

A Tabela 5 fornece os resultados encontrados para o óleo de café verde. Foi observado que os valores encontrados são maiores do que os fornecidos na literatura. LAGO (2001) encontrou valores entre 84,6 e 97,5 para o Ii do óleo de café verde e MAGGIOLI (2014) encontrou 90,47 cg de iodo/ g de amostra.

A amostra em estudo, portanto, demonstra através do índice de iodo que possui um maior grau de insaturação do que as amostras de óleo de café verde caracterizadas por LAGO (2001) e MAGGIOLI (2014). Os valores obtiveram uma média de 101,47 e um desvio-padrão de 1,94.

**Tabela 5:** Resultados para índice de iodo do óleo de café verde

<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1003 mol/L gasto (mL)</b>	<b>Índice de Iodo (cg de iodo/ g de amostra)</b>
0g (branco)	44,5	-
0,2576	24,4	99,31
0,2508	24,2	103,02
0,2506	24,4	102,09

Fonte: Própria

#### 5.1.4 Índice de Peróxido

O índice de peróxido, assim como o de acidez, é utilizado para a medida do estado de oxidação do óleo em seu estado inicial. Sabendo-se que no início do ranço peróxidos orgânicos são formados, esses por sua vez com alto poder oxidante, reagem com o iodeto de potássio através de uma oxidação, liberando o iodo.

O iodo que será titulado com o tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador, e fornecerá a quantidade de peróxido presente na amostra que ocasiona a oxidação do iodeto. Assim, considera-se que o índice de peróxido ocorre através de uma titulação indireta, e que quanto mais elevado o índice de peróxido, significa uma maior presença de substâncias que são capazes de oxidar o iodeto de potássio.

Um estudo feito por SILVA, et al. (2015) determinou o índice de peróxido de duas diferentes cultivares de óleo de café, sendo ele verde e torrado, chegando a valores de 4,22 mEq/Kg de amostra e 5,80 mEq/Kg de amostra para o óleo de café verde. Já PEREIRA (2016) determinou um Ip de 26,31 mEq/Kg.

A Tabela 6 a seguir, demonstra os resultados obtidos na análise da amostra de óleo de café verde em estudo, obtendo uma média de 12,89 e um desvio-padrão satisfatório de 0,38. Os valores encontrados indicam um alto índice de peróxido da amostra, comparando-se com os valores de SILVA, et al. (2015), e um baixo índice comparando com o resultado obtido por PEREIRA (2016).

**Tabela 6:** Resultados Experimentais índice de peróxido

<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Volume (mL) de Tiosulfato de Sódio 0,0102N gasto</b>	<b>Índice de Peróxido (mEq de peróxido/1000g amostra)</b>
0g (branco)	0,05	-
5,0200	6,2	12,50
5,0420	6,6	13,25
5,0141	6,4	12,92

Fonte: Própria

#### 5.1.5 Refração

O valor desse índice relaciona-se com o tamanho da cadeia. Uma cadeia hidrocarbônica maior desviará uma maior quantidade de luz, resultando em uma maior refração.

A medida que se eleva o índice de iodo, maior será o índice de refração do óleo (COSTA, 2006). Sendo o índice de iodo responsável por expressar o grau de insaturação de óleos e gorduras, o seu alto valor mostra que há uma quantidade significativa de ligações insaturadas no óleo, refletindo no aumento do índice de refração.

Os estudos realizados em 10 ensaios por OLIVEIRA DE (2013) chegaram a valores de índice de refração para o óleo de café verde entre 1,4755 até 1,4810 a 25 °C. Já LAGO (2001) encontrou índice de refração para o óleo de café cru entre 1,458 e 1,461.

A análise realizada obteve como resultado do índice de refração a 26, 5 °C o valor de 1,482, estando dentro do encontrado na literatura.

#### 5.1.6 Densidade

Por possuírem uma composição graxa semelhante, diferenciando-se apenas nas quantidades e proporções de ácidos graxos, os óleos vegetais possuem o mesmo padrão de densidade (GALVÃO, 2016). De acordo com COSTA (2006) propriedades físicas como a densidade e viscosidade são determinadas pela força de atração entre as moléculas.

A literatura apresenta alguns valores de densidade para o óleo de café verde, onde OLIVEIRA DE (2013) fez um estudo variando tanto a temperatura (25 °C a 55 °C) quanto o modo de extração do óleo (por prensagem e por extração com fluído supercrítico), encontrando valores de densidade entre 0,94177 a 0,91570 g.cm<sup>-3</sup>. Já PEREIRA (2016) encontrou usando a metodologia do picnômetro a 25 °C uma densidade de 0,91 g. mL<sup>-1</sup>.

Diante dos estudos observados e comparando-se com o resultado da densidade obtido a 20 °C de 0,9195 g.cm<sup>-3</sup>, pode-se afirmar que o óleo de café verde em análise está dentro dos parâmetros encontrados na literatura.

#### 5.1.7 Viscosidade

Segundo estudos realizados por RICÓN (2011) a presença de diterpenos de café em amostras de óleo de café verde tem influência direta sobre seu comportamento viscoso. Ainda segundo RICÓN (2011) essa substância tem importância na indústria farmacêutica e cosmética, uma vez que possui propriedades emolientes na pele e, efeitos quimioprotetores.

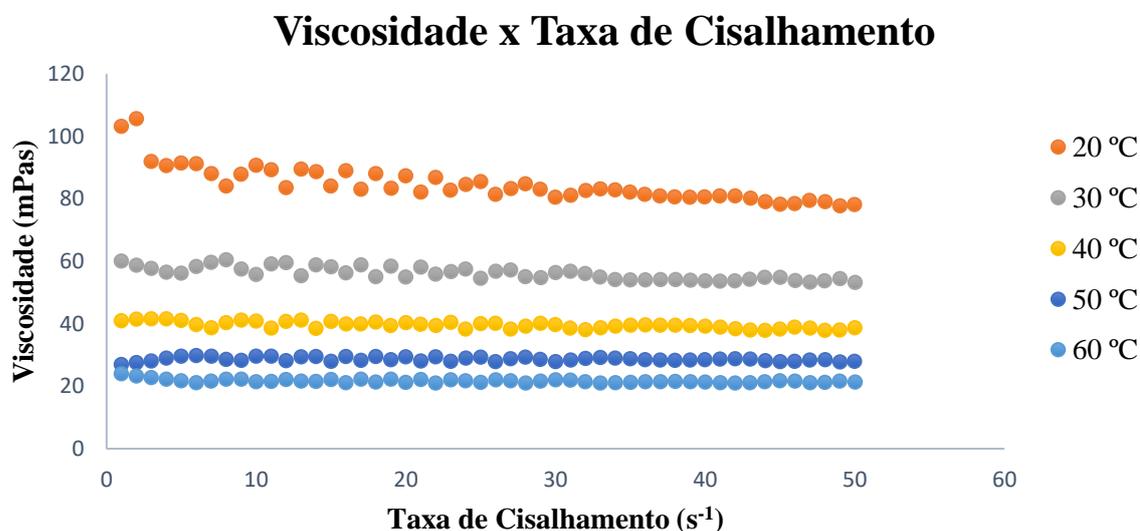
A viscosidade do óleo de café verde foi avaliada através de seu comportamento por análise reológica. Os dados foram obtidos variando as condições de temperatura, de 20 °C a 60 °C, e uma taxa de cisalhamento até 50 s<sup>-1</sup>.

Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal, onde afirmou que a tensão de cisalhamento é resultado da viscosidade x taxa de cisalhamento de um líquido.

A Figura 17 demonstra através de um gráfico exatamente esse comportamento relacionado a variação de temperatura. Pode-se observar que a viscosidade não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento, a uma temperatura fixa, permitindo classificar o óleo de café verde como um fluido newtoniano.

Outro aspecto que pode ser observado é que com o aumento da temperatura, a viscosidade do óleo diminui. Segundo OLIVEIRA (2009) a temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna de uma substância. Com o seu aumento, a força de atração entre as moléculas diminui, tornando o líquido menos viscoso.

**Figura 17:** Comportamento da viscosidade pela taxa de cisalhamento do óleo de café verde

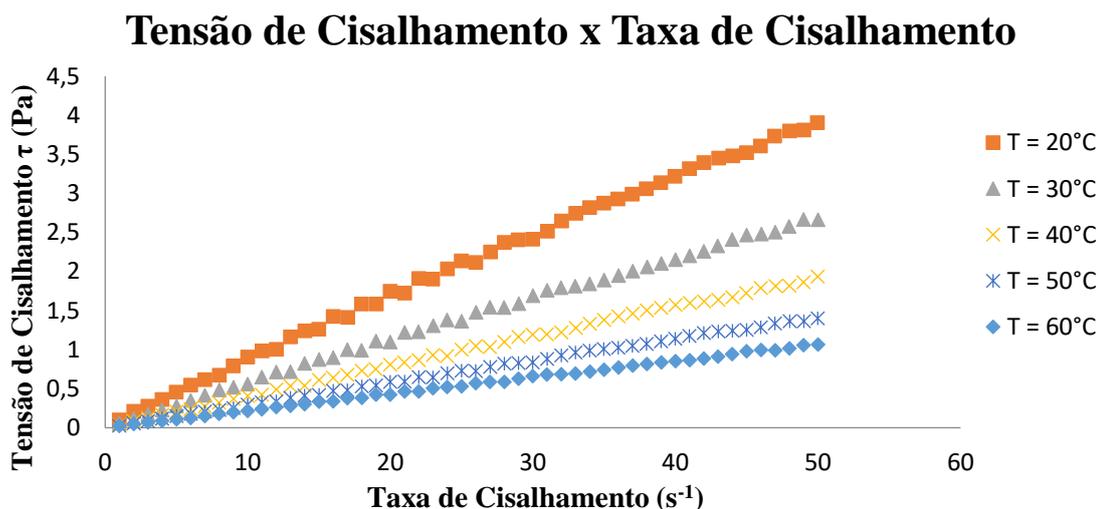


Fonte: Própria

Os dados reológicos permitiram também os resultados expressos na Figura 18 que contém um gráfico de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento. Assim como no gráfico da Figura 17, ele confirma a informação de que o óleo de café verde é um fluido newtoniano, uma vez que as duas variáveis crescem de maneira proporcional.

Considerando uma taxa de cisalhamento fixa, o aumento da temperatura diminui a tensão, podendo concluir que essas duas variáveis são inversamente proporcionais. Outra leitura que o gráfico da Figura 18 permite fazer é que a uma temperatura fixa, uma maior tensão de cisalhamento é aplicada, levando a concluir que o material se torna mais viscoso.

**Figura 18:** Comportamento da tensão e taxa de cisalhamento do óleo de café verde.



Fonte: Própria

A Tabela 7 fornece as médias aritméticas de todas as leituras de viscosidades e de temperaturas feitas na análise reológica, de 20 a 60 °C.

**Tabela 7:** Médias das leituras de viscosidade e temperatura do óleo de café verde

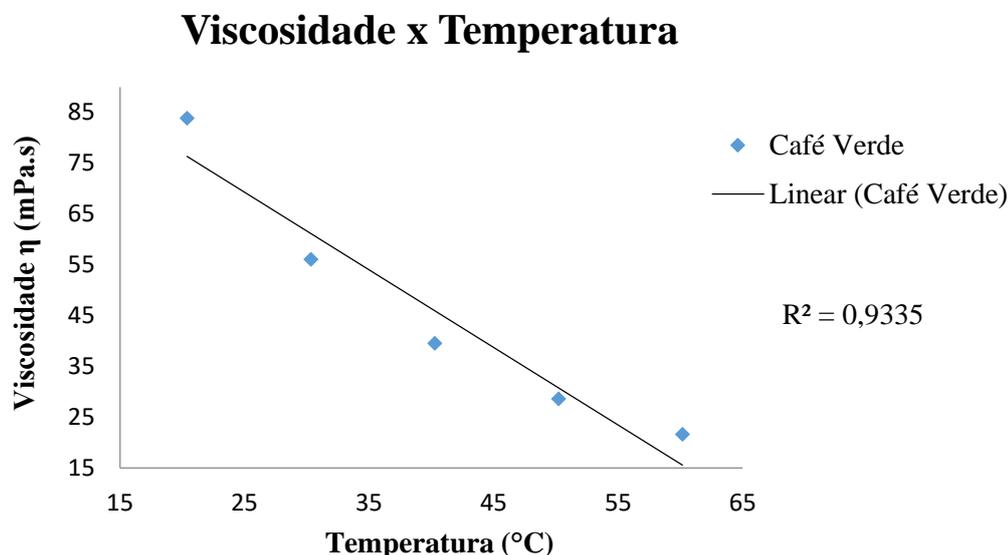
Média das Viscosidades (mPas)	Média das temperaturas (°C)
83,911	20,373
56,119	30,332
39,578	40,279
28,661	50,202
21,687	60,145

Fonte: Própria

Os dados acima permitiram a plotagem do gráfico apresentado na Figura 19, o qual aborda a viscosidade x temperatura do óleo de café verde. A reta resultante confirma o que já foi demonstrado pelo Figura 17, que a viscosidade tende a diminuir à medida que aumenta a temperatura.

A linha de tendência e o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) atestaram que 93,35% do modelo proposto pelos dados obtidos estão dentro da linearidade esperada.

**Figura 19:** Comportamento da viscosidade e temperatura do óleo de café verde.



Fonte: Própria

## 5.2 ANÁLISE TÉRMICA

### 5.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada do Óleo de Café Verde em Ar Sintético

A decomposição térmica do óleo de café verde em ar sintético ocorreu em 4 estágios em temperaturas entre 207 e 570 °C. A Tabela 8 relaciona as temperaturas iniciais e finais de cada perda de massa do óleo de café verde em ar sintético.

**Tabela 8:** Intervalos de temperatura da decomposição térmica do óleo de café verde em ar sintético

Perdas de massa	Temperatura (°C)
P1	207- 380
P2	380- 432
P3	432- 467
P4	467- 570

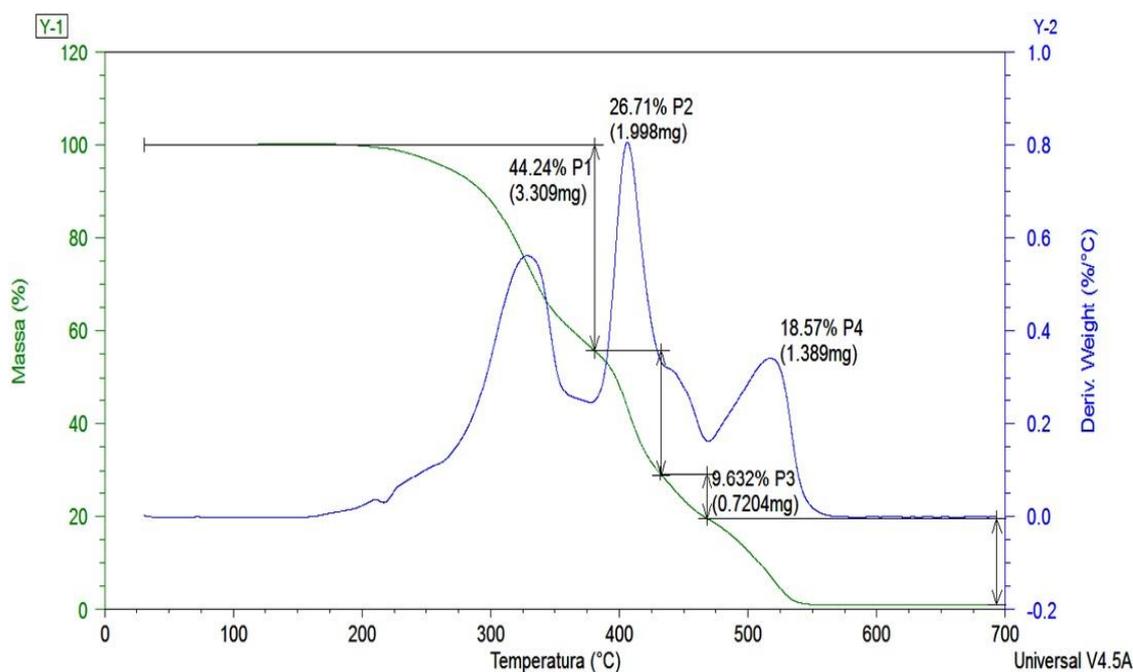
Fonte: Própria

Estudos realizados por KOBELNILK, et al. (2014) compararam o comportamento térmico do óleo de café torrado e do óleo de café verde provenientes de duas espécies distintas de grãos, o *Arabica* e o *Robusta*. O óleo de café verde de ambos os grãos apresentou 4 estágios de perda de massa entre 240 e 605 °C.

Essa diferença de 33 °C na temperatura inicial da primeira perda de massa e de 35 °C na final da última perda ocorre pela diferença de amostra utilizada, como também de massa da mesma. KOBELNILK, et al. (2014) utilizou cerca de 10 mg, enquanto apenas 7 mg da amostra em estudo foi utilizada. Outro fator que pode contribuir é a razão de aquecimento, onde foi utilizado 10°C/min e KOBELNILK, et al. (2014) utilizou 20°C/min.

A Figura 20 demonstra o resultado obtido das curvas TG e DTG, onde a primeira perda de massa ocorreu de forma mais significativa. É possível observar a estabilidade do óleo até aproximadamente 205 °C, e a decomposição do óleo de café verde acima de 400 °C.

**Figura 20:** TG/DTG em ar sintético do óleo de café verde



Fonte: Própria

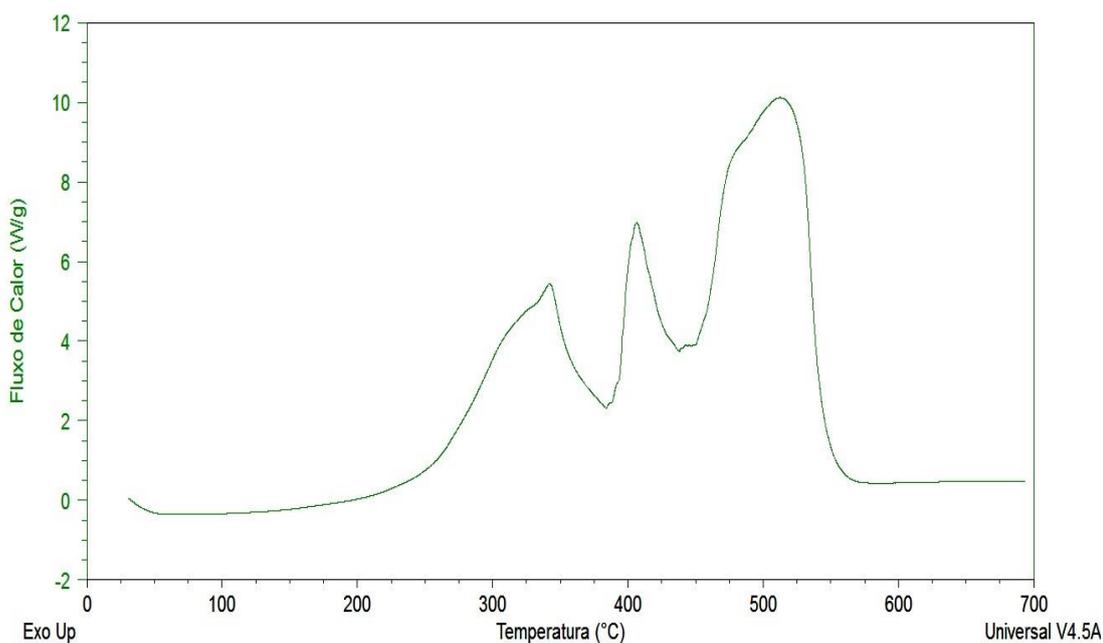
### 5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em Ar Sintético do Óleo de Café Verde

Através da DSC é possível detectar qualquer fenômeno químico ou físico que provoque uma variação de entalpia entre o material de referência e a amostra. A representação desses eventos ocorre através de picos ascendentes para eventos exotérmicos, e descendentes para eventos endotérmicos (NOSARI, 2012).

A curva DSC em ar sintético apresentou 3 eventos exotérmicos para o óleo de café verde, havendo, portanto, desprendimento de calor nas temperaturas máximas de 341,

406 e 512 °C, respectivamente. As temperaturas em que ocorrem os dois primeiros eventos confirmam as perdas de massa já verificadas na TG/DTG nessa mesma atmosfera e nessa mesma região de temperatura, como demonstrado na Figura 19, podendo ser atribuídos a eventos de oxidação do material. Considera-se que na temperatura do último evento, em 512 °C todo o material em análise já tem se decomposto. A Figura 21 apresenta esses resultados.

**Figura 21:** Curva DSC em ar sintético do óleo de café verde



Fonte: Própria

### 5.2.3 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada do Óleo de Café verde em Atmosfera de Nitrogênio

A análise em atmosfera de nitrogênio mostrou 3 estágios de perda de massa do óleo, conforme resumi a Tabela 9.

**Tabela 9:** Intervalos de temperatura da decomposição térmica do óleo de café verde em atmosfera de nitrogênio

Perdas de massa	Temperatura (°C)
P1	190- 301
P2	301- 431
P3	431- 493

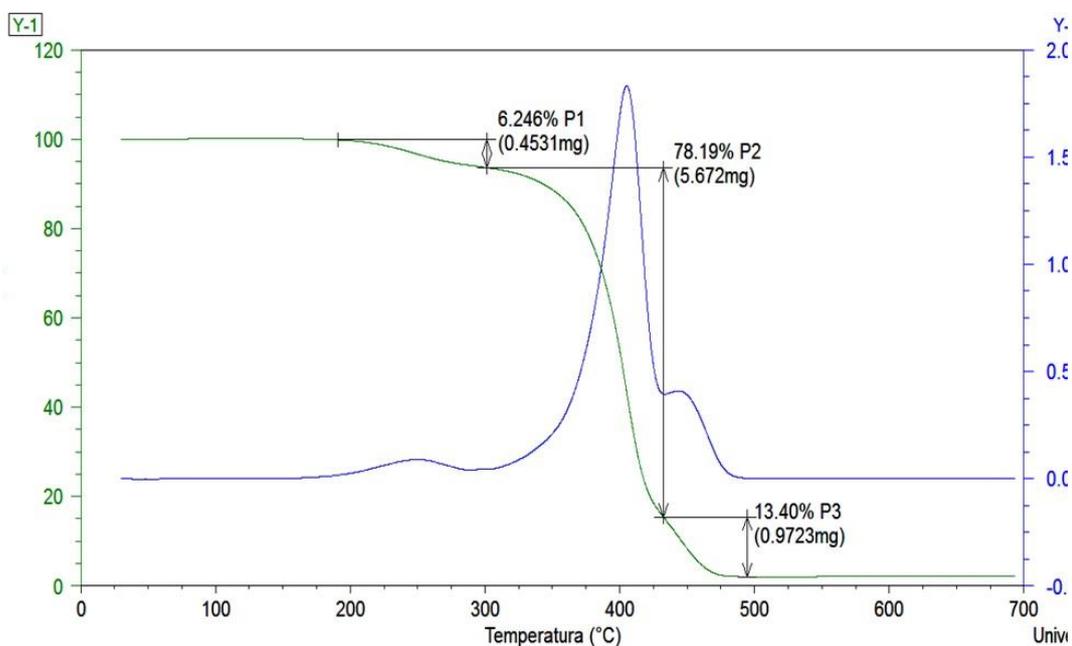
Fonte: Própria

A primeira perda de massa ocorreu em uma temperatura menor do que a primeira perda em ar sintético, demonstrando que a estabilidade do óleo de café verde é menor na atmosfera de nitrogênio. KOBELNILK, et al. (2014) explica que quando a análise é feita em ar atmosférico, as cadeias de ácidos graxos insaturados absorvem O<sub>2</sub> durante a análise, formando produtos de oxidação e deixando o óleo mais estável a variação de temperatura.

KOBELNILK, et al. (2014) encontrou para o óleo de café verde 2 perdas de massa entre 200 e 490 °C em atmosfera de nitrogênio, sendo a segunda perda mais significativa com 78,11% para o tipo *Arabica* e 79,83% para o *Robusta*. A amostra em análise apresentou 3 estágios, como demonstra a Figura 22 com as curvas TG/DTG do óleo de café verde em atmosfera de nitrogênio

A segunda perda foi a mais significativa com valor de 78,19%, e pico de temperatura em 405 °C. O último estágio apresentado pela DTG pode ser considerado como a decomposição restante do material. Observa-se também a instabilidade maior nessa atmosfera, uma vez que o óleo de café verde tem sua primeira perda iniciada em uma temperatura de 190 °C, menor que em ar sintético, em 207 °C.

**Figura 22:** TG/DTG em atmosfera de nitrogênio do óleo de café verde



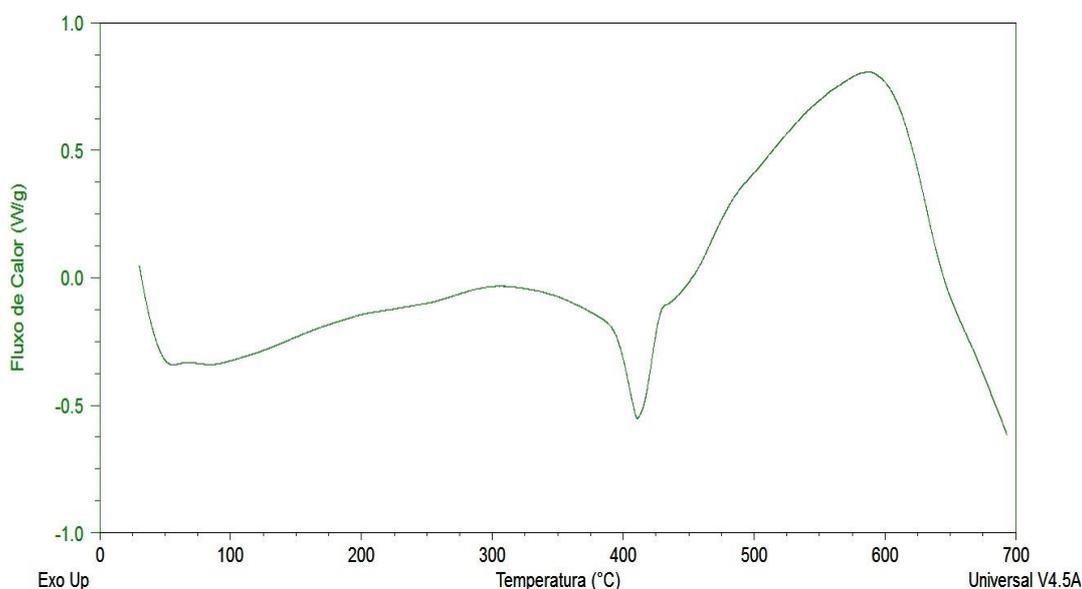
Fonte: Própria

#### 5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em Atmosfera de Nitrogênio do Óleo de Café Verde

A Figura 23 demonstra o resultado obtido da curva DSC da amostra do óleo de café verde em atmosfera de nitrogênio, apresentando apenas um evento endotérmico em 410 °C, referente a decomposição da amostra. A temperatura em que ocorre o evento coincide com a temperatura em que houve a segunda perda de massa nessa mesma atmosfera, como demonstrou a curva TG/DTG da Figura 21. Esperava-se que houvesse mais um evento entre 190 e 301 °C, uma vez que a curva TG/DTG na atmosfera de nitrogênio demonstrou uma perda de massa nesse intervalo.

A partir de 432 °C a curva DSC em atmosfera de nitrogênio demonstra apenas uma tentativa de voltar para a linha de base.

**Figura 23:** Curva DSC em atmosfera de nitrogênio do óleo de café verde



Fonte: Própria

## 6.0 CONCLUSÕES

A caracterização realizada da amostra do óleo de café verde demonstrou que os índices de acidez, saponificação, iodo, e peróxido obtiveram valores maiores do que os encontrados em trabalhos da literatura. Diversas razões podem ser atribuídas a isso, entre elas a forma de armazenamento do óleo, podendo ter influenciado nesse caso a temperatura e o abrigo da luz. Da mesma maneira, pode-se atribuir como causas dessas diferenças o fato das amostras serem distintas, uma vez que o tipo de grão, o tipo de cultivo, a região em que foi cultivada e, a forma como o óleo foi extraído, são variáveis que influenciam no comportamento e nas características do óleo vegetal.

O problema da coloração azul com o indicador de amido sugere que provavelmente o amido utilizado está com problemas, influenciando no resultado obtido.

As análises de densidade, refração e viscosidade obtiveram os resultados esperados. O estudo reológico possibilitou avaliar o comportamento do óleo de café verde através de quatro variáveis: a temperatura, a taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e viscosidade, comprovando que o material é um fluido newtoniano.

O comportamento térmico comprovou a alta estabilidade do óleo de café verde até aproximadamente 207 °C em ar sintético e em 190 °C em atmosfera de nitrogênio, sendo útil as informações sobre as temperaturas em que houve perdas de massa para o controle de temperatura de armazenamento, evitando assim a degradação da amostra.

Diante dos resultados obtidos na caracterização da amostra, pode-se atribuir que os ácidos graxos do óleo de café verde em estudo sofreram algum processo de hidrólise anterior as análises ou durante seu armazenamento, ou ainda esses resultados podem ser característicos do óleo que a empresa forneceu.

## **7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Posteriormente, um estudo a respeito da composição graxa e outras análises físico-químicas poderiam ser acrescentadas, comparando as características dos óleos obtidos pelos dois tipos de grãos de café verde mais comuns, o *Arabica* e o *Robusta*. As demais análises especificadas por LUTZ, 2008 como a determinação de resíduo por incineração, determinação do ponto de fusão e, um estudo cromatográfico são exemplos de análise que podem ser acrescentados na caracterização.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#4603>. Acesso em: 12/05/2017

ABIC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infol=161&sid=1>. Acesso em: 16/05/2017

ABIOVE, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em: [http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=palestras&area=MS05OTktMg==&estudo=1364-Mercado\\_de\\_Oleos\\_Vegetais\\_no\\_Brasil](http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=palestras&area=MS05OTktMg==&estudo=1364-Mercado_de_Oleos_Vegetais_no_Brasil). Acesso em: 12/05/2017

ANVISA, AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>. Acesso em: 06/05/2017.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**, volume 1. 5ª Ed. Brasília, 2010.

BESEGATTO, S.V. et al. **Extração do óleo essencial e extrato do grão verde com a utilização do CO<sub>2</sub> supercrítico**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ. Florianópolis, 2014.

BUREAU DO CAFÉ INTELIGÊNCIA COMPETITIVA. **Relatório Internacional de tendências do café**. Volume 4, nº: 8, 3 de novembro de 2015. Disponível em: [http://www.consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/publicacoes\\_tecnicas/Relatorio\\_v4\\_n8.pdf](http://www.consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/publicacoes_tecnicas/Relatorio_v4_n8.pdf). Acesso em: 12/05/2017

CANCIAM, C. A. **Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados**. Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, **16** (1): 07-12, jun. 2010

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. – 2ª ed. rev.- Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003

CHIARI, B.G. et al. **Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application**. *Industrial Crops and Products* 52 (2014) 389– 393. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP – Universidade Estadual Paulista, 2013.

COSTA, T. L. **Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais. Campina Grande, 2006.

DENARI, G.B; CAVALHEIRO, E.T.G **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

FARINHOTO, R. J. C. R. **Análise física e química de cafés verdes com diferentes origens geográficas**. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso em Tecnologia e Segurança Alimentar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2012.

GALVÃO, R. E. **Controle de qualidade de óleos, manteigas e extratos destinados a indústria farmacêutica: Avaliação da importância na qualidade e segurança do produto final**. 34f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

KOBELNILK, M. et al. **Thermal behavior of coffee oil (*Robusta* and *Arabica* species)**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry [1388-6150]. 2014; vol:115 iss:3 pg:2045-2053.

LAGO, R. C. A.; ANTONIASSI, R. **Composição de esteróis em óleo de café por cromatografia gasosa de alta resolução**. In: Simpósio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento de Café, 1 (2001), p. 26–29.

LAGO, R.C.A. **Lipídios em grãos de café**. B. CEPPA, Curitiba, v. 19, n. 2, jul./dez. 2001.

LUTZ, I. A. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: **Métodos físicos e químicos para análises de alimentos**. 4.ed. São Paulo: 2008. v.1.

MAGGIOLI, M. F. **Retenção de óleo de café verde em complexos coacervados de proteínas concentradas do soro de leite ou soja e goma arábica**. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia, 2014.

MELO, M.A.M.F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**.118f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, 2010.

MENDONÇA, M. A. et al. **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal**. Com. Ciências Saúde. 2008;19(2):115-122

MOHAMED, R.S.; MANSOORI, G.A. **The Use of Supercritical Fluid Extraction Technology in Food Processing**. Food Technology Magazine, London, June 2002.

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

NOSARI, A.B.F.L. **Desenvolvimento de micropartículas lipídicas sólidas contendo óleo de café verde por spray congealing**. 116p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto- USP. Ribeirão Preto, 2012.

OLIVEIRA DE, P. M. A. **Óleo de grãos de café verde obtido por extração supercrítica, extração com fluido pressurizado e comparação de sua composição com o óleo de café extraído pelos pequenos produtores de São Paulo- Análise da concentração de compostos bioativos**. 102 f. Dissertação (Mestrado) –Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos- Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2013.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; ROSSI, R. M. **Aplicação da metodologia Bayesiana para o estudo reológico da polpa de uva**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. Campina Grande, 2009. 8 p

PEREIRA, E.B. et al. **Potencial dos óleos de café verde e de soja na produção de biodiesel via rota etílica**. Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações, v. 14, n. 1, p. 464-473, jan./jul. 2016

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de Alimentos**. 2ª edição- São Paulo: Blucher, 2007

RINCÓN, M.A.D. **Fracionamento do óleo de café verde por destilação Molecular**. 182p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química- UNICAMP. Campinas, 2011.

SAVIAN, A.L. et al. **Desenvolvimento e avaliação preliminar da estabilidade de emulsão não-iônica O/A contendo óleo de café verde como potencializador de fator de proteção solar**. Rev. Bras. Farm., 91(2): 82-8, 2011.

SILVA, L. L. et al. **Parametrização das condições de obtenção do extrato do café verde e torrado com CO<sub>2</sub> supercrítico**. Coffee Science, Lavras, v. 10, n. 1, p. 65 - 75, jan./mar. 2015

SILVA, L.S. et al. **Caracterização do óleo de café com diferentes teores de diterpenos**. In: IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. Curitiba, 2015.

SKOOG, D. A. et al. **Princípios de análise instrumental**. 8ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

TSUKUI, A. et al. **Abordagem metabolômica: Discriminação de tratamento pós-colheita de grãos de café verde (*Coffea arabica* L.) do Paraná.** In: IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. Curitiba:2015.

TSUKUI, A. et al. **Óleo de Grãos de Café Cru: Diterpenos Cafestol e Caveol.** *Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (1), 16-33. Data de publicação na Web: 3 de agosto de 2013.

TURATTI, J. M. **Extração e caracterização de óleo de café.** In: Anais do II Simpósio de Pesquisa dos cafés do Brasil. Vitória, 2001. p. 1533-1539.