

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CAFÉ COM DIFERENTES TEORES DE DITERPENOS¹

Lizimara dos Santos Silva²; Miriam Cristina Covre de Souza³; Cíntia Sorane Good Kitzberger⁴; Maria Brígida dos Santos Scholz⁵

¹ Trabalho sob o apoio do IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná.

² Discente Química Industrial da Universidade Norte do Paraná (UNOPAR) e Instituto Agrônômico do Paraná, Londrina-PR.

³ Docente, Msc., Universidade Norte do Paraná (UNOPAR), Londrina-PR.

⁴ Assistente em Ciência e Tecnologia, Dra., Instituto Agrônômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR.

⁵ Pesquisadora, Ph.D., Instituto Agrônômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR. mbscholz@iapar.br.

RESUMO: O café possui inúmeras propriedades benéficas à saúde, principalmente associadas à compostos como lipídeos e diterpenos e outros com propriedades antioxidantes. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o óleo do café em relação a sua qualidade físico-química, atividade antioxidante e teor de diterpenos. Cultivares Catuaí e IPR 99 foram coletadas em 2011 em Mandaguari-PR. Foi extraído óleo destes cafés verdes e torrados e submetidas a análises de qualidade (índice de acidez, peróxido e refração), quantificação de diterpenos cafestol e caveol por CLAE e determinação da atividade antioxidante por ABTS e DPPH. A cultivar IPR 99 apresentou maior rendimento de óleo. Catuaí apresentou uma provável menor estabilidade de seus óleos. IPR 99 apresentou maior teor de caveol que apresenta efeitos benéficos à saúde, porém em termos de atividade antioxidante os óleos apresentaram propriedades similares, sendo o método de DPPH o que apresentou melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: *Coffea arabica*, antioxidantes, caveol, cafestol.

CHARACTERIZATION OF COFFEE OIL CONTAINING DIFFERENT AMOUNTS OF DITERPENES

ABSTRACT: Coffee presents numerous properties beneficial to health mainly associated with compounds such as lipids and diterpenes and others with antioxidant properties. The objective of this study is to characterize the oil as its quality, antioxidant activity and diterpenes content. Catuaí and IPR 99 were collected in 2011 in Mandaguari-PR. This oil was extracted roasted and green coffee and subjected to quality analysis (acid value, peroxide and refraction), quantization diterpenes cafestol and kahweol by HPLC and the antioxidant activity by ABTS and DPPH were determined in these oils. The cultivar IPR 99 yield was higher in oil content. Catuaí showed lower stability of its oils. IPR 99 showed higher kahweol content that has beneficial health effects, but in terms of antioxidant activity all oils performed similar, with the DPPH method presented the best results.

KEYWORDS: *Coffea arabica*, antioxidants, kahweol, cafestol.

INTRODUÇÃO

O café vem recebendo destaque por suas inúmeras propriedades benéficas à saúde. Dentre os inúmeros compostos de interesse no café destaca-se o teor de lipídeos e diterpenos. A fração lipídica é formada a partir dos triglicerídeos, que são compostos por uma molécula de glicerina e três moléculas de ácidos graxos. As características físico-químicas do óleo estão diretamente associadas ao grau de insaturação e ao comprimento da cadeia carbônica. No óleo do café encontra-se o ácido graxo linoléico em quantidades significativas (Wagemaker, 2009; Oliveira, 2003) e também fosfolipídios, matéria insaponificável, esteróis, diterpenos, triterpenos, tocoferóis e constituintes que recobrem o grão assim como antioxidantes (Wagemaker, 2009; Lago, 2001). O teor de lipídios no café arábica verde varia de 9 a 11,4% e após a torra pode atingir até 15,4%. Estudos revelaram a participação dos lipídios na formação de sabor e aroma do café (Mazzafera, et al. 1998; Lago, 2001).

Os óleos vegetais em geral possuem aproximadamente 1,0 % de matéria insaponificável, no entanto no óleo de café, este teor pode atingir entre 9 a 13,4%. Esta matéria insaponificável é formada por vários compostos com predominância de caveol e cafestol (Lago, 2001). Os diterpenos caveol e o cafestol fazem parte da fração lipídica tanto para os grãos de cafés verdes quanto para os grãos de cafés torrados e possuem ação como agentes quimioprotetores (Roos et al., 1997; Cavin et al., 2002; Muriel & Arauz, 2010), auxiliam no controle do diabetes (Chu et al., 2011), são indutores de degradação de compostos tóxicos e protetores contra aflatoxina B1 (Cavin et al., 2002). Estes compostos apresentam ainda ação antioxidante (Chu et al., 2011; Lee et al., 2007), ação anti-inflamatória (Chu et al., 2011; Kim et al., 2006) e tem feito hepatoprotetor (Lee et al., 2007; Muriel & Arauz, 2010). Porém juntamente com os efeitos benéficos o cafestol pode elevar o colesterol, dependendo do tipo de preparo da bebida (Van Cruchten et al., 2010). Há evidências também de que é um antioxidante com potencial para bloquear o processo de carcinogênese (Lee & Jeong, 2007). O

efeito antioxidante do café é melhor do que os antioxidantes encontrados nas vitaminas C e E, por exemplo, principalmente devido aos ácidos clorogênicos e a cera que recobre o grão de café (Vinson & Dabbag, 1998).

Urgert et al. (1995) e Campanha, et al. (2010) relatam que os diterpenos cafestol e caveol são estáveis a temperaturas do processo de torrefação, em contradição, Speer & Kölling-Speer (2006) relatam que esses diterpenos podem degradar-se levando a compostos dehidrocafestol e dehidrocaveol entre outros. Os diterpenos possuem por natureza constituição de quatro isoprenos (C₅H₈) (Speer & Kölling-Speer, 2006), são encontrados em sua forma livre ou esterificados (ácidos palmítico, linoléico e esteárico) podendo encontrar teores de 250 a 670 mg 100g⁻¹ para cafestol e 90 a 350 mg 100 g⁻¹ nos grãos verdes de arábica (Kurzock & Speer, 2001).

A utilização do óleo de café pode ser encontrada em vários setores na indústria, desde indústria alimentícia, com a utilização de óleo de café torrado, até à indústria de cosmético. A aplicação na cosmetologia se deve as propriedades, e composição de, fitosteróis e ácidos graxos essenciais que podem conferir a hidratação dérmica (Wagemaker, 2009).

Entre as propriedades cosméticas do grão de café, e que podem ser exploradas no desenvolvimento de cosméticos, destacam-se a elevada quantidade de antioxidantes, que retardam o envelhecimento, a cafeína, que auxilia na queima de gordura corporal e queda capilar, e os flavonóides, que combatem manchas na pele (Globo Rural, 2013).

Outros compostos como fenólicos, ácidos clorogênicos, cafeína e melanoidinas são descritos também por sua capacidade antioxidante do café, que varia de acordo com cada composto (Vignoli et al., 2011).

Daglia et al. (2004) verificaram que a trigonelina e o ácido nicotínico inibem a degradação da desoxirribose, uma vez que se tratam de compostos antioxidantes presentes no café. Os ácidos clorogênicos são outros compostos com capacidade antioxidante que, além de doar hidrogênios, possuem a disposição de estabilizar os radicais fenoxil (Marinova et al., 2009; Hečimović et al., 2011). A incorporação desses ácidos clorogênicos dá-se na formação da melanoidinas que confere uma alta atividade antioxidante e associa-se a capacidade quelante de metais e desativação de radicais (Daglia et al., 2000; Borrelli et al., 2002; Bekedam et al., 2008). A cafeína também possui ação antioxidante e seu mecanismo de ação é através da presença de um anel amidazol e doador de elétrons do grupo imidazol (Gómez-Ruiz et al., 2008).

Em virtude da grande produção de cafés no Brasil e das propriedades cosméticas e funcionais associadas ao óleo de café, um estudo sobre a composição, características de qualidade e atividade antioxidante desse óleo se torna interessante com vistas à aplicação em produtos cosméticos. Mediante tais fatores este trabalho teve como objetivo extrair o óleo do café por meio de uma extração direta em Soxhlet em grãos verdes e torrados de duas variedades de cafés bem como a caracterização de sua qualidade, atividade antioxidante e quantificação de diterpenos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram empregadas duas cultivares, a Catuaí e IPR 99, coletadas em 2011 na cidade de Mandaguari-PR, Brasil. A cultivar IPR 99 originou-se do cruzamento entre *Coffea arabica*, Villa Sarchi 971/10 e o Híbrido de Timor 832/2, realizado no Centro de Investigação das Ferrugens do Cafeeiro (CIFC), em Portugal. A cultivar Catuaí é originária do Caturra amarelo (mutação simples de Bourbon vermelho) e Mundo Novo (hibridação do Bourbon vermelho com Sumatra) (Sera et al., 2007).

A torra do café foi realizada de 8 a 11 minutos a uma temperatura de 200-210°C. Os grãos verdes foram moídos com nitrogênio líquido para prevenir a oxidação dos compostos. Tanto o café verde como o torrado foram moídos em moinho Perten 3600.

A extração dos lipídios dos grãos de café verde e dos torrados moídos foi realizada em extrator de Soxhlet, utilizando como solvente o éter de petróleo, segundo metodologia descrita no AOAC (1990).

Análises físico-químicas índice de acidez, índice de peróxido e índice de refração foram realizadas no óleo (Quast & Aquino, 2004). Os diterpenos cafestol e caveol foram extraídos e quantificados nos óleos através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (Dias, et al., 2010) e os resultados foram expressos em base seca.

A análise da atividade antioxidante foi avaliada, por dois métodos ABTS (Sánchez-González et al., (2005), e DPPH (Mensor et al., 2001). Todas as análises foram realizadas em duplicata e os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), considerando-se como causa de variação as cultivares de café, e a teste de médias (Tukey, p ≤ 0,05).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das composições dos cafés verdes e torrados estão na Tabela 1.

Os teores de lipídeos apresentaram valores na faixa de 13,63 a 14,83 g/100g, não apresentando variação significativa entre grãos torrados e grãos verdes das cultivares de café. Os teores de lipídeos encontrados nesse trabalho foram similares aos encontrados por Kitzberger et al. (2013), Oliveira et al. (2006), Geromel et al. (2008) e Mazzafera et al. (1998), que obtiveram valores dentro da faixa de 10,8 a 15,2 g/100g em café verde de diversas cultivares e cruzamentos genéticos.

A proporção de diterpenos, cafestol e caveol no óleo de grãos verdes e torrado das cultivares IPR 99 e Catuaí não apresentaram diferenças significativas, indicando estabilidade no seu teor com relação ao processo de torra. Dias et al. (2011) e Conti et al. (2013) também relatam que o processo de torra não influencia no teor de diterpenos.

Tabela 1. Composição dos óleos e umidade dos cafés moídos ($x \pm s$).

Óleo	Lipídeos (g/100g)	Cafestol (mg/100g)	Caveol (mg/100g)
IPR 99 verde	14,83 ^a ± 0,63	3661,77 ^b ± 220,12	6589,52 ^a ± 280,82
IPR 99 torrado	13,95 ^b ± 0,26	3840,17 ^b ± 325,19	6506,50 ^a ± 439,67
Catuai verde	13,89 ^a ± 0,22	5581,34 ^a ± 457,38	4453,87 ^b ± 289,17
Catuai torrado	13,63 ^b ± 0,21	5152,89 ^a ± 172,41	4196,21 ^b ± 60,87

* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre os óleos ($p > 0,05$).

Entre as variedades houve diferença significativa, onde o IPR 99 apresentou maior quantidade de caveol, com valores de 6506,50 e 6589,52 mg/100g para o café torrado e o verde, respectivamente; enquanto que o Catuai apresentou maior quantidade de cafestol, cujos valores foram de 5152,89 e 5581,34 mg/100g para o café torrado e o verde respectivamente. Este comportamento foi observado por Kitzberger et al. (2013) que analisou os grãos moídos de café da cultivar IPR 99, onde os valores de cafestol e caveol foram 436 e 785 mg/100g respectivamente e para o café torrado, valores de 477 e 832 mg/100g respectivamente (Kitzberger et al., 2014). Para a cultivar Catuai os valores foram de 371 e 604 mg/100g para caveol e cafestol, respectivamente em café verde, e de 439 e 668 mg/100g, respectivamente para café torrado (Kizberger et al., 2014).

Na Tabela 2 estão os resultados das análises de índice de acidez, peróxido e refração dos óleos dos cafés. Os índices de acidez e peróxidos são importantes parâmetros para determinar a qualidade dos óleos e gorduras, uma vez que indicam a presença de rancidez hidrolítica e oxidativas, respectivamente (Ferreira et al., 2008), que ocorre juntamente com o oxigênio, onde a auto oxidação pode ser aumentada com a presença de luz e calor que atuam como catalisadores.

Tabela 2. Características físico-químicas dos óleos de café ($x \pm s$).

Óleo	Índice Acidez (%)	Índice peróxido (mEq/Kg)	Índice de refração**
IPR 99 verde	1,26 ^b ± 0,08	4,22 ^a ± 0,62	1,4687
IPR 99 torrado	1,30 ^{a, b} ± 0,03	2,51 ^a ± 0,28	1,4673
Catuai verde	1,54 ^a ± 0,05	5,80 ^a ± 0,02	1,4703
Catuai torrado	1,53 ^{a, b} ± 0,04	4,28 ^a ± 2,19	1,4693

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre os óleos ($p > 0,05$). ** realizada apenas uma leitura.

O índice de acidez apresentou variação de 1,26% a 1,54%, com diferença significativa entre os óleos do IPR 99 verde (1,26%) e do Catuai verde (1,54%). Os maiores valores de índice de peróxidos foram encontrados para o óleo verde e torrado da cultivar Catuai.

Em óleos de café extraídos sob prensagem de grãos café torrado foi encontrado valor de 4,5% de acidez (Turatti (2001). Este valor é superior ao encontrado no presente estudo. Quast & Aquino (2004) verificaram acidez do óleo de café torrado de 2,4%. Verificou-se ainda que a torra pode modificar a acidez do óleo. Quast (2004) verificou acidez do óleo de café da variedade arábica com torra média de 2,74%, e para torra escura acidez de 3,35%.

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, fatores como aquecimento e luz aceleram a decomposição dos glicérides ocorrendo à formação de ácidos graxos livres (Fuentes, 2011). Para o índice de peróxido, encontraram-se valores na faixa de 2,51 a 5,81 meq/Kg, não apresentando variação estatística entre os óleos (Tabela 2). Os valores reportados neste trabalho se apresentaram superiores aos encontrados para óleo de café prensado. Turatti (2001), encontrou em óleos de café torrado extraído sob prensagem, valores de 0,3 meq/Kg.

Marques (2011) relata que óleos de cafés torrados extraídos por Soxhlet com éter apresentaram um teor de 7,531 meq/Kg, valor acima dos encontrados neste estudo. Quast (2004) trabalhou com cafés da variedade arábica e verificou valores de peróxido de 3,23 meq/Kg para torra média e para torra escura esse valor variou de 2,88 a 3,35 meq/Kg.

O índice de refração é característico de compostos químicos e podem ser usados como identificação. Não foi possível observar diferenças significativas entre óleos de grãos verdes e óleos de grãos torrados para as duas cultivares. Atividade antioxidante de óleo pode ser medida com diferentes métodos, de acordo com os compostos avaliados. Na Tabela 3 estão mostrados os resultados da atividade antioxidante determinados pelos métodos de ABTS e DPPH.

Tabela 3. Características antioxidantes dos óleos de café ($\bar{x} \pm s$).

Óleo	ABTS (mg/100g)	EC ₅₀ (mg/100g)
IPR 99 verde	1,2 ^a ±0,24	402,73 ^b ±1,92
IPR 99 torrado	1,40 ^a ±0,37	327,38 ^a ±0,63
Catuai verde	1,55 ^a ±0,59	304,71 ^a ±0,45
Catuai torrado	1,43 ^a ±0,15	293,80 ^a ±0,32

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre os óleos (p>0,05).

A atividade antioxidante pelo método de ABTS apresentou variação de 1,20 a 1,55 mg/100g, não havendo diferença significativa entre as amostras. Estes valores foram menores quando comparados aos encontrados por Kitzberger et al. (2014), cuja atividade antioxidante pelo método ABTS para cafés torrados foi de 454,74 mg/100g para cultivar Catuai e de 582,82 mg/100g para cultivar IPR 99. Estes autores empregaram o método em extratos de café obtidos com metanol. O ensaio de DPPH, mostrou atividades antioxidantes que variaram de 293,80 a 402,73 mg/100g, sendo que a menor atividade foi encontrada para o óleo da cultivar IPR 99 verde por apresentar o maior EC₅₀, 402,73 mg/100g. O valor de EC₅₀ indica a concentração de extrato capaz de promover 50% de atividade antioxidante, portanto, um extrato que tem boa atividade é o que apresenta uma menor concentração. A cultivar Catuai (verde e torrada) e a cultivar IPR 99 torrada apresentaram a melhor atividade antioxidante, logo apresentando as menores concentrações do EC₅₀.

Pelo método DPPH apenas a IPR 99 verde apresentou diferença significativa quando comparada com as outras amostras. No presente estudo observou-se melhor discriminação de atividade e maior ação antioxidante pelo método de DPPH. Segundo Tiveron (2010) este método é mais indicado para determinar atividade antioxidante e mais usado em óleos comestíveis Castelo-Branco & Torres (2011). Os dois métodos (ABTS e DPPH) apresentam mecanismos indiretos de medida da atividade antioxidante, ou seja, o processo é caracterizado por uma reação de oxidação-redução entre o oxidante (geralmente uma sonda para monitorar a reação) e o antioxidante (Tomei & Salvador, 2007).

Trabalhando com o gênero *Coffea arabica*, Wagemaker (2009) extraiu o óleo de café verde com éter de petróleo após a extração da cera do café, e realizou análises de atividade antioxidante pelo método de DPPH, não encontrando atividade antioxidante. No entanto, o autor empregou metanol em sua análise de DPPH, enquanto que neste trabalho foi utilizado etanol podendo esta diferença ser devido a melhor solubilização do óleo em sistema etanólico.

CONCLUSÕES

- 1- Podemos verificar que os maiores teores de lipídeos totais foram encontrados para os cafés verdes, e que a cultivar IPR 99 apresentou maiores rendimentos.
- 2- A cultivar Catuai apresentou maiores teores de acidez e índice de peróxido indicando uma provável menor estabilidade destes óleos.
- 3- Em relação ao teor de diterpenos cafés da cultivar IPR 99 apresentam um perfil mais interessante devido ao maior teor do diterpeno caveol que apresenta efeitos benéficos à saúde.
- 4- Quanto à atividade antioxidante os óleos apresentaram-se similares em relação ao ABTS e DPPH, porém este último método permitiu uma maior representação desta atividade nestes óleos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of the AOAC International. 15th ed. Washington, 1990. 110p.
- BEKEDAM, E. K.; ROOS, E.; SCHOLS, H. A.; VAN BOEKEL, M. A. J. S.; SMIT, G. Low molecular weight melanoidins in coffee brew. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 56, p. 4060–4067, 2008.
- BORRELLI, R.C.; VISCONTI, A.; MENNELLA, C.; ANESE, M.; FOGLIANO, V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 50, n.22, p. 6527-6533, 2002.
- CAMPANHA, F.G., DIAS, R.C.E., BENASSI, M.T. Discrimination of coffee species using kahweol and cafestol: effects of roasting and of defects. *Coffee Science* 44, 1, 87–96, 2010.
- CASTELO-BRANCO, V.N; TORRES, A.G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. *Revista Nutrição*. Campinas, v.24, n.1, p. 173-187, 2011.
- CAVIN, C., HOLZHAUSER, D., SCHARF, G., CONSTABLE, A., HUBER, W.W., SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 8, 1155–1163, 2002.
- CHU, Y.-F., CHEN, Y., BLACK, R.M., BROWN, P.H., LYLE, B.J., LIU, R.H., OUC, B. Type 2 diabetes-related bioactivities of coffee: assessment of antioxidant activity, NFκB inhibition, and stimulation of glucose uptake. *Food*

Chemistry, 124, 2, 914– 920, 2011.

CONTI, M. C. M. D; KITZBERGER, C. S. G; SCHOLZ, M. B. S; PRUDENCIO, S. H. Características físicas e químicas de cafés torrados e moídos exóticos e convencionais. *B.CEPPA*, Curitiba, v. 31, n. 1, p. 161-172, jan./jun. 2013.

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

DAGLIA, M.; RACCHI, M.; PAPETTI, A.; LANNI, C.; GOVONIE, E.; GAZZANI, G. In vitro and ex vivo antihydroxyl radical activity of green and roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v.52, n.5, p. 1700-1704, 2004.

DIAS, R.C.E., CAMPANHA, F.G., VIEIRA, L.G.E., PEREIRA, L.P., POT, D., MARRACCINI, P., BENASSI, M.T., Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1, 88–93, 2010.

DIAS, R.C.E.; FARIA, A.F.; MERCADANTE, A.Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M.T. Diterpenes profile in coffee: Influence of roasting process. in: *American Chemical Society*. v. 242 Meeting Abstract: 156-AGFD Published: AUG 28 2011 Accession Number: WOS: 000299378300118. Disponível em <http://abstracts.acs.org/chem/242nm/program/view.php?obj_id=91648&terms>. Acesso em 07 out. 2013.

FERREIRA, E. S; LUCIEN, V. G; AMARAL, A. S; SILVEIRA, C. S. Caracterização Físico-Química do Fruto e do Óleo Extraído de Tucumã (*ASTROCARYUM VULGAREMART*). *Alim. Nutr.* ISSN 0103-4235 , Araraquara v.19, n.4, p. 427-433, out./dez. 2008.

FUENTES, P.H.A. *Avaliação Da Qualidade de Óleos de Soja, Canola, Milho e Girassol Durante o Armazenamento*. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, 2011, 109p.

GEROMEL, C. FERREIRA, L. P.; DAVRIEUX, F.; GUYOT, B.; RIBEYRE, F.; SCHOLZ, M.B.S.; PEREIRA, L.F.P.; VAAST, P.; POT, D.; LEROY, T.; ANDROCIOLI FILHO, A.; VIEIRA, L.G.E.; MAZZAFERA, P.; MARRACCINI, P. Effects of shade on the development and sugar metabolism of coffee (*Coffea arabica* L.) fruits. *Plant Physiology and Biochemistry*, Paris, v.46, n.5, p. 569-579, 2008.

GOMÉZ-RUIZ, J. A.; AMES, J. M.; LEAKE, D. S. Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low density lipoprotein oxidation. *European Food Research and Technology*, Berlin, v. 227, n. 4, p. 1017-1024, 2008.

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

KIM, H. G.; KIM, J. Y.; HWANG, Y. P.; LEE, K. J.; LEE, K. Y.; KIM, D H.; KIM, D. H.; JEONG, H. G. The coffee diterpenes kahweol inhibits tumor necrosis factor- α -47 induced expression of cell adhesion molecules in human endothelial cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, New York, v. 217, n. 3, p. 332-341, 2006.

KITZBERGER, C.S.G.; SCHOLZ, M.B. dos S.; PEREIRA, L.F.P.; VIEIRA, L.G.E.; SERA, T.; SILVA, J.B.G.; BENASSI, M.T. Diterpenes in green and roasted coffee of *Coffea arabica* cultivars growing in the same edapho-climatic conditions. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.30, p.52- 57, 2013.

KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions. *Food Research International*. v. 61, p. 61-66, 2014.

KURZROCK, T., SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. *Food Reviews International*, 17, 4, 433–450, 2001.

LAGO, R.C.A. Lípidios em grãos. *Boletim do Ceppa*. Curitiba, v.19, n.2, p. 319-340, 2001.

LEE, K.J., CHOI, J.H., JEONG, H.G. Hepatoprotective and antioxidant effects of the coffee diterpenes kahweol and cafestol on carbon tetrachloride-induced liver damage in mice. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 11, 2118–2125, 2007.

MARINOVA, E.M.; TONEVA, A.; YANISHLIEVA, N.. Comparison of the antioxidative properties of caffeic and chlorogenic acids. *Food Chemistry*, Oxford, v. 114, n. 4, p. 1498–1502, 2009.

MARQUES, J.M.S.S. Transformações Físico-químicas e Sensoriais Durante o Envelhecimento de Café Torrado em Grãos. Dissertação de Mestrado. Lisboa, 2011, 106p.

MAZZAFERA, P; SOAVE, D; ZULLO, M.A.T.; GUERREIRO FILHO, O. Oil content of green coffee beans from some coffee. *Bragantia*, v. 57, p. 45-48, 1998.

MENSOR, L.L.; MENZES, F.S.; LEITÃO, G.G.; REIS, A.S.; SANTOS, T.C.; COUBE, C.S.; LEITÃO, S.G.; Screening of Brazilian Plant Extracts for Antioxidant Activity by the Use of DPPH Free Radical Method. *Phytotherapy Research*, v, 15, p. 127-130, 2001.

MURIEL, P., ARAUZ, J. Coffee and liver diseases. *Fitoterapia*, 81, 5, 297–305, 2010.

OLIVEIRA, J.T.G.S.B. Melhor dose e dose econômica de TBHQ nos óleos de milho e canola. *Dissertação de Mestrado*, Piracicaba, 2003, 115p.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; BARROS-JUNIOR, M.C.; Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *LWT - Food Sci.Tecn.* 2006, 39, 3, 235–239.

- QUAST, L.B. Estudo da matéria prima, do grau de torrefação e da temperatura de armazenamento na qualidade do café torrado e moído. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba, 2004, 102p.
- QUAST, L.B.; AQUINO, A.D. Oxidação dos lipídeos em café arábica (*Coffea arabica* L.) e café robusta (*Coffea canephora* P.). *B. CEPPA*. Curitiba, v.22, n.2, p 325-336. 2004.
- ROOS, B.; VAN DER WEG, G.; URGERT, R.; VAN DE BOVENKAMP, P.; CHARRIER, A.; KATAN, M. B. Levels of cafestol, kahweol, and related diterpenoids in wild species of the coffee plant *Coffea*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v.45, n. 8, p. 3065-3069. 1997.
- SÁNCHEZ- GONZÁLEZ, I, JIMÉNEZ – ESCRIG, A., & SAURA – CALIXTO, F. In vitro antioxidant activity of brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). *Food Chemistry*, 90, 133-139, 2005.
- SERA, G.H.; SERA, T.; ITO, D.S.; MATA, J.S.; DOI, D.S.; AZEVEDO, J.A.; RIBEIRO FILHO, C. Progenies de *Coffea Arabica* cv IPR-100 resistentes ao nematóide *Meloidogyne paranaensis*. *Bragantia* 2007, 66, 43-49.
- SPEER, K., KOLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean – Minireview. *Brazilian Journal Plant Physiology*, 18, 1, 201–216, 2006.
- TIVERON, A. P. Atividade Antioxidante e Composição Fenólica de Legumes e Verduras Consumidos no Brasil. *Dissertação de Mestrado*. Piracicaba, 2010, 103.
- TOMEI, R. R.; SALVADOR, M. J. *Metodologias analíticas atuais para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais*. in: *XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação*. Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP. 2007.
- TURATTI, J.M. Extração e caracterização de óleo de café. In: *Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, 2001. Resumos expandidos*. Brasília: EMBRAPA Café, p. 1533-1539, 2001.
- URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER- SCHUIL, T.G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M.B. Levels of the cholesterol elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.43, p.2167- 2172, 1995.
- VAN CRUCHTEN, S.T.J., DE HAAN, L.H.J., MULDER, P.P.J., KUNNE, C., BOEKSCHOTEN, M.V., KATAN, M.B., AARTS, J.M.M.J.G., WITKAMP, R.F. The role of epoxidation and electrophile-responsive element-regulated gene transcription in the potentially beneficial and harmful effects of the coffee components cafestol and kahweol. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 21, 4, 757–763, 2010.
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food Chemistry*, Oxford, v.124, n. 3, p. 863-868, 2011.
- VINSON, J.A.; DABBAG, Y.A. Tea phenols: antioxidant effectiveness of teas, teas components, teas fractions and their binding with lipoproteins. *Nutrition Research*, v. 18, n. 6, p. 1067-1075, 1998.
- WAGEMAKER, T.A.L. Variabilidade do teor de óleo, de seu fator de proteção solar e de outros componentes da fração lipídica do gênero *Coffea* visando usos alternativos aos grãos. *Dissertação de Mestrado*. Campinas, 2009, 95p.