

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
*Programa de Pós-Graduação Multiinstitucional de Doutorado em
Química (UFG-UFMS-UFU)*

ANÁLISE QUÍMICA DO AROMA E DA BEBIDA DE CAFÉS DE MINAS
GERAIS E ESPÍRITO SANTO EM DIFERENTES GRAUS DE TORRA

Blyeny Hatalita Pereira Alves

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes
Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Afonso do Nascimento

Uberlândia
Minas Gerais – Brasil
Fevereiro - 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
*Programa de Pós-Graduação Multiinstitucional de Doutorado em
Química (UFG-UFMS-UFU)*

ANÁLISE QUÍMICA DO AROMA E DA BEBIDA DE CAFÉS DE MINAS
GERAIS E ESPÍRITO SANTO EM DIFERENTES GRAUS DE TORRA

Blyeny Hatalita Pereira Alves

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multi-
Institucional em Química UFG-UFMS-UFU, como requisito
parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências -
Química.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Afonso do Nascimento

Uberlândia
Minas Gerais – Brasil
Fevereiro – 2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa Multi-institucional de Doutorado em Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 15/COPGQ.

DATA: 28/02/2012

DISCENTE: Blyeny Hatalita Pereira Alves

MATRÍCULA: 93831

TÍTULO DO TRABALHO: Análise química do aroma e da bebida de variedades de café do cerrado e sul de Minas Gerais nas terras clara, média e escura.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de produtos naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Análise química e sensorial de variedades de café do sul de Minas Gerais utilizadas na formulação de misturas para a preparação de café expresso.


Às treze horas e trinta minutos do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e doze, no Auditório E do Bloco 50-A, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Emanuel Carlo Rodrigues, do IFSP – Instituto Federal de São Paulo; Leila Aley Tavares, da Universidade Federal do Espírito Santo; Wellington Oliveira Cruz, do Instituto de Química da UFU; Sabrina Nunes Vieira, da UFU, Campus de Patos de Minas e Sérgio Antônio Lemos de Moraes, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou a candidata e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 02/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra à candidata para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir a apresentadora. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e IX provou a candidata. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Análise química do aroma e da bebida de cafés de Minas Gerais e Espírito Santo em diferentes graus de torra.


Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 07 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Emanuel Carlo Rodrigues – IFSP


Profª Dra. Leila Aley Tavares – UFES


Prof. Dr. Wellington Oliveira Cruz – IQUFU


Profª Dra. Sabrina Nunes Vieira – UFU/Patos de Minas


Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes – IQUFU
Orientador

Universidade Federal de Uberlândia - Avenida João Naves de Ávila, nº 2121, Bairro Santa Mônica - 38.408-144 - Uberlândia - MG

+55 - 34 - 3239-4385

cooquimica@ufu.br

<http://www.cpgquimica.iq.ufu.br>

À minha mãe Divina,
minhas irmãs Nayany e Émilly,
pelo incentivo, carinho e compreensão.

A meus avós e familiares.
A meu pai, Sílvio (*in memoriam*).

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes e Dr. Evandro Afonso do Nascimento, pelas orientações, contribuições, perseverança, cobranças, boa vontade, paciência, que foram essenciais para a concepção deste trabalho, e para o meu crescimento profissional;

Ao professor Dr. Francisco J. T. Aquino, pelas contribuições;

Ao professor Robson J. C. F. Afonso (UFOP), pelas análises de CLAE-EM;

Ao professor Dr. Roberto Chang, pelas inúmeras contribuições e apoio para a realização do trabalho e pela amizade;

À Cata Blanca Alimentos (Perdões-MG), Fazenda Santa Maria, Fazenda Arco-Íris e a Santo Antônio Estate Coffee (Santo Antônio do Amparo - MG), pela contribuição na etapa inicial deste trabalho;

À Fazenda Experimental de três Pontas – EPAMIG, Fazenda Rondini em Araguari-MG e Cooperativa Agrária dos Cafeicultores de São Gabriel Ltda., pelas amostras fornecidas;

Ao Centro de Excelência do Café (CEC) em Patrocínio – MG, pela análise sensorial;

Ao Instituto de Química, pela oportunidade de realizar este curso;

Ao IFG-Campus Itumbiara, pelo apoio;

À amiga Keli Cristina Lamounier, pelo apoio na realização das análises, pelos feriados e carnavais compartilhados no laboratório, pela amizade e pelas risadas;

Ao amigo Luís Carlos Scalon Cunha, pelas contribuições e apoio no decorrer do trabalho;

À Carla, Mário, Francyara e demais colegas com quem convivi durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao amigo Wagner Pereira Lopes, pelo apoio e incentivo;

À amiga Maria Fabíula Dias e minha irmã Émilly, pelo auxílio durante todo o desenvolvimento deste trabalho e principalmente na etapa final;

Aos meus familiares pela confiança e apoio;

Ao amigo e companheiro Thiago, pelo apoio, auxílio e dedicação;

A todos que e contribuíram, direta e indiretamente para a realização deste trabalho;

A Deus, pela vida e todas as graças concedidas e por permitir que esse trabalho fosse realizado;

*Um homem é o que ele lê, come e bebe na vida.
Logo deve escolher a melhor leitura,
a melhor comida e a melhor bebida, o café...
Johann Wolfgang Von Goethe*

SUMÁRIO

Agradecimentos	IV
Sumário	VII
Abreviaturas	X
Lista de Figuras	XII
Lista de Tabelas	XV
Resumo	XVII
Abstract	XVIII
1 - Introdução	1
2 – Objetivos	3
2.1 – Objetivo Geral.....	3
2.2 – Objetivos Específicos.....	3
3 - Revisão Bibliográfica	4
3.1 – O café.....	4
3.2 – Processamento do Café.....	11
3.3 – Beneficiamento e Armazenamento.....	16
3.4 – Torrefação.....	17
3.5 – Moagem.....	20
3.6 – Classificação do Café.....	20
3.7 – Compostos Voláteis.....	28
3.8 – Composição química da bebida do café.....	35
3.9. Métodos analíticos utilizados na análise bebida do café.....	41
4 – Parte experimental	44
4.1 – Materiais e reagentes.....	44
4.1.1 – Amostras.....	44
4.1.2 – Torra para seleção.....	44
4.1.3 – Soluções.....	45

4.1.4 – Instrumentação.....	46
4.2 – Metodologia.....	47
4.2.1 – Análise sensorial.....	47
4.2.2 – Quantificação dos componentes solúveis em água quente (Sólidos solúveis e insolúveis).....	48
4.2.3 - Determinação eletrométrica do pH do extrato.....	48
4.2.4 – Determinação de hidroxilas ácidas.....	49
4.2.5 – Ensaio espectrofotométrico.....	49
4.2.5.1 – Obtenção dos extrativos polifenólicos (Obtenção do extrato metanólico).....	49
4.2.5.2 – Determinação do teor de fenóis pelo método de Folin-Ciocalteu.....	50
4.2.5.3 – Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina.....	50
4.2.5.4 – Atividade Antioxidante e cálculo da concentração efetiva média (CE ₅₀).....	51
4.2.6 – Determinação de sólidos solúveis e insolúveis em ácido sulfúrico 72%.....	52
4.2.7 – Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafêico e cafeína por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	53
4.2.8 – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução..	54
4.2.9 – Extração de voláteis por destilação e extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger Modificado).	55
4.2.10 – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).....	56
4.2.11 – Análises estatísticas.....	56
5 – Resultados e discussão.....	58
5.1 – Análise sensorial.....	58
5.2 – Análises químicas.....	59
5.2.1 – Quantificação dos componentes solúveis em água quente.....	59
5.2.2 – Determinação eletrométrica do pH do extrato.....	60
5.2.3 – Determinação de material solúvel e insolúvel em H ₂ SO ₄ 72%.....	63
5.2.4 – Determinação de hidroxilas ácidas (fenólicas e carboxílicas).....	65
5.3 – Análises de polifenóis.....	70
5.3.1 – Determinação dos fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu.....	70

5.3.2 - Determinação de proantocianidinas pelo método de vanilina.....	72
5.3.3 – Atividade Antioxidante e cálculo de CE ₅₀	74
5.4 – Determinação simultânea de trigonelina, cafeína, ácidos clorogênicos e ácido cafêico por CLAE.....	78
5.5 – Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução.....	90
5.6 – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.....	100
6 - Conclusões.....	109
7 – Referências Bibliográficas.....	112
Anexos.....	121
Anexo A – Médias dos resultados das análises.....	121
Anexo B - Análise estatística: teste F e teste de Tukey.....	124

ABREVIATURAS

ABIC	Associação Brasileira das Indústrias de Café
5-ACG	Ácido 5-cafeoilquínico
ACG	Ácidos clorogênicos
ACT	Ácidos clorogênicos totais
BSTFA	Bis-trimetil-silil-trifluoroacetamida
CEC	Centro de excelência do café
CE ₅₀	Concentração efetiva para 50%
CG-EM	Gasosa acoplada à espectrometria de massas
CG-O	Cromatografia gasosa-olfatometria
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-DAD-IES-EM	Cromatografia líquida de alta resolução com detector de arranjo de diodo interface electrospray acoplada à espectrometria de massas
CLAE-EM	Cromatografia líquida de alta resolução acoplada à espectrometria de massas
COB	Classificação oficial brasileira
cv.	Cultivar
DPPH	1,1-difenil-2-picril-hidrazila
EB	Extrato bruto
EPAMIG	Empresa agropecuária de Minas Gerais
IAC	Instituto Agrônômico de Campinas
IES	Interface electrospray
IES-EM	Espectrometria de massas com ionização por “electrospray”
IQUFU	Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
LDO	Limiar de detecção odorífica
PVA	Pretos, verdes e ardidos
RMN	Ressonância magnética nuclear
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta/Visível
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto

VAO	Valor de atividade odorífica
SCAA	Specialty Coffee Association of America
TIC	Cromatograma de íons totais
TC	Torra clara
TM	Torra media
TE	Torra escura

Índice de Figuras

Figura 1. Evolução do consumo interno de café no Brasil.....	5
Figura 2. Fluxograma da produção de café.....	12
Figura 3. Frutos em diferentes estágios de maturação.....	13
Figura 4. Secagem natural no terreiro em duas etapas distintas (a) início da secagem; (b) etapa final de secagem; (c) Secador rotativo.....	14
Figura 5. Etapas do processamento via semi-úmida: (a) Separação dos grãos cereja, verdes e bóias; (b) Despulpamento por prensagem; (c) Tambor de lavagem; (d) Grãos de café descascados; (e) Secagem em terreiro; (f) Secadores rotativos.....	15
Figura 6. Processo de separação dos grãos verdes das cascas; (a) separador vibratório; (b) saída das cascas; (c) saída dos grãos verdes.....	16
Figura 7. Formas de armazenagem; (a) Tulhas de armazenagem; (b) Armazenamento em sacas de 60 Kg.....	16
Figura 8. Padrões de torra dos discos Agtron.....	18
Figura 9. Alterações visuais dos grãos de café durante o processo de torrefação segundo Sweet Maria's Coffee.....	18
Figura 10. Alterações visuais dos grãos de café durante o processo de torrefação registradas na indústria Cata Blanca Alimentos.	19
Figura 11. (a) Etapa final do processo de torrefação (b) Arrefecimento.....	20
Figura 12. Defeitos de natureza intrínseca e extrínseca do café.....	23
Figura 13. Prova da xícara realizada na torra americana (clara), para classificação dos cafés. (a) Mesa de prova após a imersão da água; (b) Xícara de teste onde se observa a crosta formada; (c) degustador realizando a quebra da crosta; (d) aspecto da xícara após a realização dos testes.....	24
Figura 14. Prova da xícara realizada na torra média, para classificação dos cafés especiais; (a) Preparo da mesa de prova; (b) Mesa de prova após a imersão da água; (c) Xícara de teste onde se observa a crosta formada; (d) Mesa de prova após a realização dos testes da xícara.	25
Figura 15. Pirâmide para avaliação sensorial de café.	26
Figura 16. Roda de Aromas e Sabores.....	27
Figura 17. Defeitos e alterações de aroma e sabor.....	28
Figura 18. Mecanismo das primeiras etapas da reação de Maillard.....	29
Figura 19. Mecanismo do Rearranjo de Amadori.....	30

Figura 20. Mecanismo da degradação de Strecker, com formação com perda inicial de água.	30
Figura 21. Degradação de Strecker com perda inicial de CO ₂	31
Figura 22. Mecanismo da autocondensação de duas aminocetonas formando derivados de pirazinas.	31
Figura 23. Representação esquemática para as reações de formação dos voláteis durante o processo de torra.....	32
Figura 24. Estrutura química da cafeína e da trigonelina.	35
Figura 25- Estrutura química de alguns ácidos clorogênicos presentes no café.....	37
Figura 26. Estrutura do DPPH antes e depois da reação com um antioxidante (AH).....	39
Figura 27. Proposta de mecanismos de reação do DPPH [•] com o eugenol. [1] – doação do segundo hidrogênio; [2] – dimerização; [3] – complexação.....	40
Figura 28. Reação do ácido gálico com o molibdênio, componente do reagente Folin...	41
Figura 29. Reação da vanilina com o anel A da proantocianidina.....	42
Figura 30. Coloração característica, utilizada para as amostras de café arábica e conilon, para as torras clara, média e escura, respectivamente.	46
Figura 31. Aparelho de Clevenger Modificado.....	57
Figura 32. Gráfico comparativo dos valores de pH para as amostras de café.....	64
Figura 33. Teor de material solúvel e insolúvel em H ₂ SO ₄ 72%.....	66
Figura 34. Porcentagem de hidroxilas ácidas (carboxílicas, fenólicas e totais) nas amostras de café.....	69
Figura 35 - Curva obtida a partir da titulação condutivimétrica para as amostras de café, nas torras clara, média e escura, respectivamente.....	70
Figura 36 – Curva analítica de calibração para o ácido gálico.....	71
Figura 37 – Curva analítica de calibração para a catequina.....	73
Figura 38. Curva de calibração do radical DPPH.....	76
Figura 39. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaiaí (arábica) e conilon, na torra clara, em diferentes concentrações.....	76
Figura 40. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaiaí (arábica) e conilon, na torra média, em diferentes concentrações.....	77
Figura 41. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaiaí (arábica) e conilon, na torra escura, em diferentes concentrações.....	77
Figura 42. Cromatograma padrão de trigonelina obtido por CLAE, em 213 nm.....	80
Figura 43. Cromatograma padrão do ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) obtido por CLAE, em 323 nm.....	80

Figura 44. Cromatograma padrão do ácido cafêico obtido por CLAE, em 310 nm.....	80
Figura 45. Cromatograma padrão de cafeína obtido por CLAE, em 269 nm.....	81
Figura 46. Cromatograma padrão de ácido nicotínico obtido por CLAE, em 223 nm.....	81
Figura 47. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.....	82
Figura 48. Curva de calibração para o padrão de 5-ACQ.....	82
Figura 49. Curva de calibração para o padrão de ácido cafêico.....	82
Figura 50. Curva de calibração para o padrão de cafeína.....	83
Figura 51 - Perfil cromatográfico do café acaiaí (arábica) na torra clara, obtido por CLAE em 273nm.....	83
Figura 52 - Perfil cromatográfico do café acaiaí (arábica) na torra média, obtido por CLAE em 273nm.....	84
Figura 53 - Perfil cromatográfico do café acaiaí (arábica) na escura, obtido por CLAE em 273nm.....	84
Figura 54. Gráfico comparativo do teor de ácidos clorogênicos e do valor de CE ₅₀	88
Figura 55. Compostos bioativos no café, em mg g ⁻¹ de café.....	91
Figura 56. Cromatograma TIC do <i>Coffea arabica</i> cv Catuaí amarelo (sul de minas) nos modos positivo (1) e negativo (2) para as torras clara (C), média (M) e escura (E)..	93
Figura 57. Cromatograma TIC <i>Coffea canhephora</i> cv. Conilon nos modos positivo (1) e negativo (2) para as torras clara (C), média (M) e escura (E).....	94
Figura 58- Perfil cromatográfico da cultivar acaiaí na torra clara, obtido por CG-EM.....	102
Figura 59- Perfil cromatográfico da cultivar acaiaí na torra média, obtido por CG-EM...	102
Figura 60- Perfil cromatográfico da cultivar acaiaí na torra escura, obtido por CG-EM..	103

Índice de Tabela

Tabela 1. Algumas diferenças entre as espécies <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i>	10
Tabela 2. Composição química g/100g (base seca) dos grãos crus e torrados de <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i>	11
Tabela 3. Relação entre o grau de moagem e o tipo de preparo da bebida.....	20
Tabela 4. Tabela oficial para classificação de café.....	21
Tabela 5. Tabela de equivalência de grãos imperfeitos e impurezas.....	23
Tabela 6. Descrição das categorias de classificação oficialmente utilizadas na prova de xícara.....	23
Tabela 7. Alguns odorantes potentes presentes no aroma do café e o seu valor de limiar de detecção odorífica.....	34
Tabela 8. Características das amostras.....	45
Tabela 9 - Diluições feitas a partir da solução-amostra testada para madeira e casca de amoreira.	53
Tabela10. Condições da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	55
Tabela 11. Condições da CLAE-EM.....	56
Tabela 12 – Atributos avaliados para as amostras de café.....	59
Tabela 13. Teor de sólidos solúveis em água (g g ⁻¹ de café).....	60
Tabela 14. Teor de sólidos insolúveis em água (g g ⁻¹ de café).....	60
Tabela 15. Valores de pH para cafés em água a 25°C.....	62
Tabela 16. Valores de pH para cafés em água (25 °C) após fervura a 96 °C.....	62
Tabela 17. Porcentagem de material solúvel em H ₂ SO ₄ a 72%.....	65
Tabela 18. Porcentagem de material insolúvel em H ₂ SO ₄ a 72%.....	65
Tabela 19. Porcentagem de hidroxilas carboxílicas para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.....	67
Tabela 20. Porcentagem de hidroxilas fenólicas para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.	67
Tabela 21. Porcentagem de hidroxilas totais para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.	68
Tabela 22. Teor de fenóis totais (mg em equivalente de ácido gálico. g ⁻¹ de café a.s) para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.....	71
Tabela 23. Teor de proantocianidinas (mg em equivalentes de catequina. g ⁻¹ de café a.s) para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.....	74

Tabela 24. Valores da Atividade Antioxidante (mg mg^{-1} DPPH \bullet) encontrados para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.....	78
Tabela 25. Valores do CE_{50} encontrados para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.	78
Tabela 26. Teor de trigonelina (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.	85
Tabela 27. Teor de Ácidos Clorogênicos (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.....	86
Tabela 28. Teor de Ácido Cafêico (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.....	89
Tabela 29. Teor de Cafeína (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.....	90
Tabela 30. Teor de ácidos clorogênicos totais (ACT) e valores de pH obtidos para as cultivares de café arábica e conilon.....	92
Tabela 31 – Relação de íons obtidos a partir dos espectros de massa de alta resolução da bebida Catuaí Amarelo (sul de Minas Gerais), nas torras clara, média e escura e da bebida conilon na torra média, no modo positivo; picos acima de 2,0% do pico base para Catuaí Amarelo e mais de 1% para Conilon, de base do pico m/z 195,0885.....	100
Tabela 32 - Relação de íons obtidos a partir dos espectros de massa de alta resolução da bebida Catuaí Amarelo (sul de Minas Gerais), nas torras clara, média e escura e da bebida conilon na torra média, no modo negativo; picos acima de 2,0% do pico base para Catuaí Amarelo e mais de 1% para Conilon, de base do pico m/z 191,0329.....	101
Tabela 33. Compostos voláteis das amostras de café, identificados por GC-EM.....	106
Tabela 34. Odorantes de forte impacto detectado nas torras clara, média e escura, para todas as amostras de café analisadas e o valor da atividade odorífica, para cada torra.....	110

RESUMO

O café é uma das bebidas mais consumidas e apreciadas no mundo. O Brasil tem uma posição destacada na produção mundial desses grãos e tem investido na melhoria de sua qualidade. A composição do café é influenciada por diversos fatores, que envolvem desde a seleção da cultivar até as condições de torra. O aroma e sabor do café são formados principalmente na etapa de torrefação, assim o grau de torra contribui sobremaneira para a composição e qualidade final da bebida. Neste estudo, quatro cultivares de *Coffea arabica* (catuaí amarelo, mundo novo, topázio do Sul de Minas, acaiá e catuaí amarelo do Cerrado Mineiro) e um cultivar de *Coffea canephora* (conilon do Espírito Santo), nas torras clara, média e escura, foram analisados por métodos cromatográficos (CG-EM, CLAE, CLAE-EM), espectrofotométricos (fenóis totais, proantocianidinas e atividade antioxidante) e químicos. As análises por CG-EM indicaram uma composição da fração volátil similar entre as amostras, com diferenças nas concentrações dos compostos, destacando a importância da beta-damascenona na definição do aroma, principalmente no café conilon. As análises por CLAE confirmaram dados relatados na literatura sobre a decomposição dos compostos bioativos em função do rigor da torra e o alto conteúdo de cafeína e de ácidos feruloilquínicos no café conilon e mostrou que os flavorantes presentes nas duas espécies são praticamente os mesmos. Entretanto, esses flavorantes têm concentração similar nos cultivares arábicos e bastante diferente no café conilon.

ABSTRACT

Coffee is one of the most widely consumed and appreciated beverages in the world. Brazil has a prominent position in world production and has made great efforts to improve the quality of the grains. The composition of the coffee beverage depends on several factors ranging from the selected cultivar until the roasting conditions. The aroma and taste of coffee are mainly formed during roasting step, so the degree of roasting contributes greatly to the composition and beverage quality. In the present study, four cultivars of *Coffea arabica* (Yellow Catuaí, New World and Topaz from Southern of Minas Gerais, Acaia and Yellow Catuaí from Cerrado Mineiro) and one cultivar of *Coffea canephora* (Conilon from Espírito Santo State), in light, medium and dark roasting, were analyzed by chromatographic (GC-MS, HPLC, HPLC-MS) spectrophotometric (total phenols, proanthocyanidins and antioxidant activity) and chemical methods. Analysis by GC-MS indicated a similar composition of the volatile fraction in the samples with different concentrations of the compounds, highlighting the importance of beta-damascenone for aroma definition. The HPLC analysis confirmed the data reported in the literature on the decomposition of bioactive compounds depending on the severity of the roasting and the high content of caffeine and feruloylquinic acids in Conilon coffee and showed that the flavorants present in both species are practically the same. However, these flavorants have similar concentration among the Arabica cultivars and different concentration in the Conilon coffee.

Keywords: *Coffea arabica*, *Coffea canephora*, cultivars, GC-MS, HPLC, HPLC-MS

1 Introdução

Apreciar um bom café é um hábito que vem ganhando cada vez mais adeptos em busca de um sabor marcante e agradável. Com a crescente ascensão social e econômica da população brasileira, os cafés de classificação superior e especial se tornaram mais conhecidos aumentando assim a exigência do consumidor por um produto de melhor qualidade.

A importância histórica e econômica do café para o Brasil levou o país a ocupar uma posição estratégica na produção mundial desses grãos, incentivando a pesquisa e o desenvolvimento de diversas cultivares de café, principalmente da espécie *Coffea arabica*, a mais cultivada no país.

Além de ser uma das bebidas mais populares do planeta, o café apresenta uma complexa composição química, que pode variar em função de inúmeros fatores como a espécie, região de cultivo, altitude, método de colheita e processamento e grau de torrefação. Na etapa de torrefação são formados os compostos que dão o sabor e o aroma característicos da bebida do café (MORAIS et al, 2009; NASCIMENTO et al, 2007).

O grão de café verde possui uma grande cultivar de substâncias, por exemplo, minerais, aminoácidos, lipídeos, açúcares, ácidos clorogênicos e cafeína. Durante o processo de torrefação ocorre a formação e a degradação de várias substâncias. Algumas substâncias são preservadas nesse processo, como a cafeína que apresenta grande estabilidade à torrefação (ABRAHÃO et al, 2010).

A característica mais conhecida da bebida do café é seu efeito estimulante, atribuído à quantidade de cafeína presente nesse produto. Além do efeito estimulante outras propriedades benéficas são atribuídas ao café, como exemplo, a ação antioxidante dos compostos polifenólicos, entre eles os ácidos clorogênicos (CHARURIN, AMES, DEL CASTILHO, 2002).

O estudo da relação entre a qualidade da bebida, sua composição química e as espécies de café arábica e conilon gera uma gama de conhecimentos que podem corroborar para a melhoria da qualidade do café do início do processo de produção ao consumo da bebida.

Em realidade, os estudos químicos avançados sobre a composição química do café só se deslancharam nas três últimas décadas (FLAMENT, 2002) e tiveram seu foco de pesquisa inicialmente no aroma.

Os compostos voláteis e não voláteis da bebida do café vêm sendo analisados por diferentes técnicas: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas - CG-EM (SCHENKER et al, 2002), cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas - CLAE-EM ressonância magnética nuclear - RMN (TAVARES, FERREIRA, 2006; CHARLTON, FARRINGTON, BRERETON, 2002).

2 Objetivos

2.1. Objetivo Geral:

Estudar a composição química do aroma e da bebida de quatro cultivares de *Coffea arabica* - catuaí amarelo, mundo novo, topázio do Sul de Minas, acaiá e catuaí amarelo do Cerrado Mineiro- e um cultivar do *Coffea canephora* - café conilon (Espírito Santo), em diferentes graus de torra.

2.2. Objetivos Específicos:

- Avaliar os teores de sólidos solúveis e o pH das bebidas do café;
- Avaliar os teores de fenóis totais e proantocianidinas;
- Avaliar a atividade antioxidante das bebidas do café;
- Avaliar os teores dos compostos bioativos (trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido cafêico e cafeína);
- Verificar a presença de compostos não voláteis por CLAE-EM;
- Verificar a presença de compostos voláteis e seus potenciais odoríferos;
- Comparar a composição das cultivares das espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* nos diferentes graus de torrefação;

3 Revisão Bibliográfica

3.1. O café

O café é uma das bebidas mais apreciadas no mundo, o seu aroma provoca uma agradável sensação de bem-estar que o torna irresistível. O comércio do café tem grande importância para a economia mundial e, especialmente, para o Brasil, o maior produtor e exportador de grãos crus e o segundo consumidor do mundo (CAMPANHA, DIAS e BENASSI, 2010; MURIEL e ARAUZ, 2010; ABIC, 2011; ICO, 2011).

O aumento crescente do consumo interno brasileiro é um indicativo positivo da aceitação da bebida pela população. A Figura 1 apresenta a evolução do consumo interno de café no Brasil. A Associação Brasileira das Indústrias de Café – ABIC, registrou o consumo de 19,72 milhões de sacas (60 Kg) no período de Novembro/2010 a Outubro de 2011, o que representa um acréscimo de 3,11% em relação ao período anterior correspondente (Nov/09 a Out/10), que havia sido de 19,13 milhões de sacas (ABIC, 2011). O consumo per capita de café torrado em 2011 foi de 4,88 Kg, o maior já registrado no Brasil. Os países campeões em consumo, com um volume próximo dos 13 Kg/habitante/ano, são os países escandinavos – Finlândia, Noruega, Dinamarca (ABIC, 2011).



Figura 1. Evolução do consumo interno de café no Brasil. Fonte: ABIC, 2011.

O cafeeiro é uma planta de porte arbóreo, tropical de altitude, adaptada a clima úmido, de temperaturas amenas (MATIELLO, 1991). O café pertence à família *Rubiacea*, gênero *Coffea*, sendo as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, as principais espécies cultivadas no Brasil. As cultivares do café arábica estão associados a bebidas de melhor qualidade porque possuem atributos sensoriais mais equilibrados após a torrefação. O café conilon é usado principalmente em “blends” (misturas de café) para melhorar o "corpo" da bebida final e para reduzir os custos (CAMPANHA, DIAS, BENASSI, 2010; FLAMENT, 2002).

A espécie *Coffea arabica* se apresenta como a mais importante economicamente, representando cerca de 75% da produção mundial (ICO, 2011), isso se deve às características da bebida proveniente desses grãos, que apresenta qualidade superior. Talvez por isso, essa espécie apresente uma grande diversidade de cultivares. A pesquisa genética e o melhoramento do cafeeiro foram alvo de pesquisas do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) por várias décadas, sendo desenvolvidas dezenas de cultivares e linhagens de café.

Essas cultivares permitiram a utilização de novas áreas para a cafeicultura, aumentando a lucratividade, a resistência à ferrugem e a obtenção de café de qualidade superior.

Dentre essas cultivares do café destacam-se: (SANTOS, 2005; GUERREIRO FILHO et al, 2008; CARVALHO et al, 2008; FAZUOLI et al, 2008.)

- **Bourbon Amarelo:** é mais precoce que as cultivares que Mundo Novo, Catuaí Vermelho e Catuaí Amarelo, pode ser indicado para plantio quando se deseja: a uma colheita precoce, a produção de café em regiões de maior altitude ou mais frias, onde a maturação do Mundo novo e principalmente do Catuaí se torna muito tardia, coincidindo com novo florescimento e a obtenção de café com qualidade de bebida superior visando ao mercado de "cafés gourmet" ou atender a demandas especiais. O Bourbon Amarelo corresponde a uma mutação natural de Bourbon Vermelho ou cruzamento natural entre Bourbon Vermelho e Amarelo de Botucatu (Típica Amarelo).
- **Mundo Novo:** As diversas linhagens da cultivar Mundo novo possuem elevada capacidade de adaptação, produzindo bem em quase todas as regiões cafeeiras do Brasil. É preferencialmente indicado para plantios com espaçamento largo (3,80-4,00 m x 0,80-1,00 m). Corresponde a um cruzamento natural entre Sumatra e Bourbon Vermelho
- **Acaiá:** As linhagens da cultivar Acaiá têm boa capacidade de adaptação às diversas regiões cafeeiras do Brasil e podem ser especialmente indicadas para o plantio adensado, pois apresentam ramos laterais curtos e maturação uniforme. Outra característica que o diferencia são as sementes (peneira média ao redor de 18), maiores que as do Mundo novo e suas linhagens. É um cultivar especialmente indicado quando se pretende utilizar colheita mecânica. Corresponde a um cruzamento natural entre Sumatra e Bourbon Vermelho
- **Catuaí Vermelho e Catuaí Amarelo:** As linhagens das cultivares Catuaí Vermelho e Catuaí Amarelo têm ampla capacidade de adaptação, apresentando produtividade elevada

na maioria das nossas regiões cafeeiras ou mesmo em outros países. De baixa estatura, permitem maior densidade de plantio, tornam mais fácil a colheita e mais eficientes os tratamentos fitossanitários. Esses cultivares já produzem abundantemente logo nos dois primeiros anos de colheita e correspondem ao cruzamento entre Mundo Novo e Caturra Amarelo.

- **Icatu Vermelho e Icatu Amarelo:** Essas cultivares apresentam porte alto, muito vigoroso e de excelente capacidade de rebrota quando submetido à poda. O espaçamento não deve ser muito adensado e embora algumas linhagens se mostrem bem adaptadas a regiões de altitude, outras se constituem em boa opção para regiões mais baixas e quentes que, no geral, são marginais para o plantio de outras cultivares. Tem resistência variável à ferrugem. A cultivar Icatu Vermelho corresponde ao cruzamento entre *Coffea canephora* DP e Bourbon Vermelho, com dois retrocruzamentos para Mundo Novo e a cultivar Icatu Amarelo corresponde ao cruzamento entre Icatu Vermelho e Bourbon Amarelo ou Mundo Novo Amarelo.
- **Icatu Precoce:** apresenta maturação precoce sendo indicado para o plantio em regiões de maior altitude. É um cultivar de grande uniformidade, frutos amarelos e excelente qualidade de bebida, sendo indicada para a produção de cafés especiais, principalmente para o café espresso. Tem resistência variável à ferrugem. Corresponde ao cruzamento natural entre Icatu Vermelho e Bourbon Amarelo.
- **Obatã e Tupi:** São cultivares de porte baixo, resistentes à ferrugem e preferencialmente indicados para plantios adensados ou em renque (2,00-3,00 m x 0,50-0,80 m). Suas sementes são maiores que as das cultivares Catuaí Vermelho e Catuaí Amarelo e há vários anos vêm sendo distribuídas experimentalmente pelo IAC a muitos cafeicultores e instituições de pesquisa. Têm apresentado excelentes produções e grande rusticidade, razão pela qual seu plantio tem-se expandido rapidamente. A cultivar Obatã corresponde

ao cruzamento feito entre Villa Sarchi e Híbrido de Timor CIFIC 832/2, com retrocruzamento natural para Catuaí Vermelho. A cultivar Tupi Corresponde ao Híbrido de Timor CIFIC 832/2 x Villa Sarchi.

- **Topázio:** Seleccionada com base na mesma linha de seleção da cultivar Rubi, através de retrocruzamentos de Catuaí com Mundo novo. Apresenta características gerais semelhantes a cultivar Rubi, com bom vigor vegetativo e abundante ramificações secundária nos ramos plagiotrópicos. A arquitetura da planta é compacta com porte baixo, tendo acima dos 10 anos de idade, altura pouco superior a 2,0 m e diâmetro médio de copa de 2,0 m. As ramificações produtivas possuem maior ângulo de inserção com a haste principal, permitindo melhor arejamento e luminosidade da copa. A maturação dos frutos é uniforme e intermediária entre as cultivares Catuaí e Mundo novo. Adequada para plantio tanto adensado como livre crescimento em sistema de renque mecanizado.

A espécie *Coffea canephora*, popularmente conhecida como café robusta, representa grande parte dos 25% restantes da produção mundial de café. A cultivar mais cultivada no Brasil é a Conilon, sendo o Espírito Santo o maior produtor desses grãos, seguido de Rondônia e Bahia. As pesquisas com o café Conilon vêm agregando conhecimento e melhorando a aceitação desses grãos, mas a maior utilização desse café é na indústria de café solúvel pela maior quantidade de sólidos solúveis do que o café Arábica, e na formulação de blends (TOLEDO, BARBOSA, 1998).

Nunes et al (2005), Carvalho (2008), e Fonseca et al (2008), apresentam algumas das principais cultivares do *Coffea canephora*:

- **Conilon ou Kouillou:** Esta cultivar originou-se na região do rio Kouillou, no Gabão (África) e foi introduzida no Sudeste brasileiro, nas primeiras décadas do século XX, onde ficou conhecida como Conilon. As plantas de conilon são rústicas e se adaptam bem

às condições climáticas predominantes na região amazônica. Embora os cafeeiros desta cultivar possam manifestar diferentes níveis de resistência à ferrugem, geralmente são bastante suscetíveis, tornando necessário o controle da doença pelo uso de fungicidas.

- **Guarini:** a cultivar guarini adapta-se bem a condições de clima quente e úmido, apresenta resistência genética à ferrugem conhecidas e ao nematóide *Meloidogyne exigua* (nematóide das galhas). A cultivar Guarini tem se mostrado uma importante alternativa para a região amazônica, sobretudo para as áreas de solos férteis e bem drenados.
- **Robusta:** A cultivar Robusta é constituída de plantas de porte bastante alto, vigorosas, produtivas e altamente resistentes à ferrugem. As folhas, frutos e sementes são maiores que as de conilon, o que faz dessa cultivar uma alternativa interessante para formação de lavouras mais produtivas e de elevada qualidade.
- **Apoatã:** originou-se da linhagem IAC 2258 e foi inicialmente utilizada como porta-enxerto para cultivo de cultivares do grupo arábica. A palavra apoatã, em tupi significa "raiz forte". Essa cultivar associa produção elevada, resistência à ferrugem e aos nematóides *Meloidogyne exigua* e *Meloidogyne incógnita*. É um cultivar vigoroso, produtivo, rústico, de sementes graúdas, pouca porcentagem de moca, além da resistência aos nematóides das raízes e à ferrugem das folhas, o Apoatã está sendo empregado como um cultivar de café robusta para o oeste do estado de São Paulo, em regiões com altitudes inferiores a 500 m e temperaturas médias superiores a 22°C, com perspectivas bastante promissoras.
- **Laurenti:** originária da República Democrática do Congo, as plantas são arbustos vigorosos de folhas e frutos grandes, bastante semelhantes às plantas da cultivar robusta.

A Tabela 1 traz algumas diferenças entre as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* que são apresentadas por Clifford e Willson, 1988.

Tabela 1. Algumas diferenças entre as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*

	<u>Arabica</u>	<u>Canephora</u>
Data de descrição da espécie	1753	1895
Cromossomos (2n)	44	22
Tempo da flor aos frutos maduros	9 meses	10-11 meses
Floração	Depois das chuvas	Irregular
Rendimento (kg/ha)	1500-3000	2300-4000
Sistema radicular	profundo	Superficial
Temperatura ideal (média anual)	15-24° C	24-30° C
Precipitação de chuvas (ideal)	1500-2000 mm	2000-3000 mm
Altitude ideal	1000-2000 m	0-700 m
Conteúdo de cafeína nos grãos	0,8-1,4%	1,7-4,0%
Forma do grão	plano	Oval
Característica típica da bebida	acidez	Amargor, corpo

Fonte: Adaptado de <http://www.ico.org/botanical.asp>

A composição química do café tem relação direta com a qualidade do café e depende da espécie e da cultivar, além de fatores como práticas agrícolas, grau de maturação do fruto do café e condições de estocagem (BANDEIRA, 2010). A composição da bebida tem influência na formação do aroma do café, pois a composição química do café é alterada durante o processo de torrefação em virtude da degradação e reações de seus constituintes.

Clarke e Macrae (2003) apresentaram a composição química em base seca dos grãos crus e torrados de café arábica e robusta (*C. canephora*), a Tabela 2 mostra que a quantidade de ácidos clorogênicos e cafeína é notadamente superior para o café robusta. Nos grãos crus, a quantidade de ácidos clorogênicos totais, trigonelina, oligossacarídeos, polissacarídeos totais e aminoácidos é maior do que nos grãos torrados. Por outro lado, a cafeína não apresenta grandes variações dos grãos crus para os grãos torrados por ser termicamente estável. No café robusta, a quantidade de trigonelina, lipídeos, oligossacarídeos, polissacarídeos totais é menor que no café arábica.

Tabela 2. Composição química g/100g (base seca) dos grãos crus e torrados de *Coffea arabica* e *Coffea canephora*

Componentes	<i>Coffea arabica</i>		<i>Coffea canephora</i>	
	Cru	Torrado	Cru	Torrado
Minerais	3,0-4,2	3,5-4,5	4,0-4,5	4,6-5,0
Cafeína	0,9-1,2	Aprox.1,0-1,3	1,6-2,4	Aprox. 2,0- 2,4
Trigonelina	1,0-1,2	0,5-1,0	0,6-0,75	0,3-0,6
Lipídeos	12,0-18	14,5-20,0	9,0-13,0	11,0-16,0
Ácidos clorogênicos totais	5,5-8,0	1,2-2,3	7,0-10,0	3,9-4,6
Ácidos alifáticos	1,5-2,0	1,0-1,5	1,5-2,0	1,0-1,5
Oligossacarídeos	6,0-8,0	0,0-3,5	5,0-7,0	0,0-3,5
Polissacarídeos totais	50,0-55,0	24,0-39,0	37,0-47,0	26,0-33,0
Aminoácidos	0,5-2,0	nd	0,8-2,0	Nd
Proteínas	11,0-13,0	13,0-15,0	11,0-13,0	7,5

Adaptado de CLARKE e MACRAE, 2003. nd – não detectado.

3.2. Processamento do café

As etapas que envolvem o processamento dos grãos de café se iniciam na colheita, mas os fatores que influenciam a qualidade do café devem ser considerados desde o plantio. No fluxograma apresentado na Figura 2, é possível visualizar a sequência de etapas envolvidas na produção dos grãos de café verde.

A época de colheita e o modo pelo qual é efetuada exercem grande influência sobre a qualidade do café. A colheita deve ser iniciada quando a maior parte dos frutos estiver madura, no estágio cereja, evitando-se a presença de grãos pretos, verdes e ardidos (PVA), considerados os piores defeitos do café (SCHOLZ et al, 2001). Na Figura 3 pode-se observar a presença de grãos em diferentes estágios de maturação.

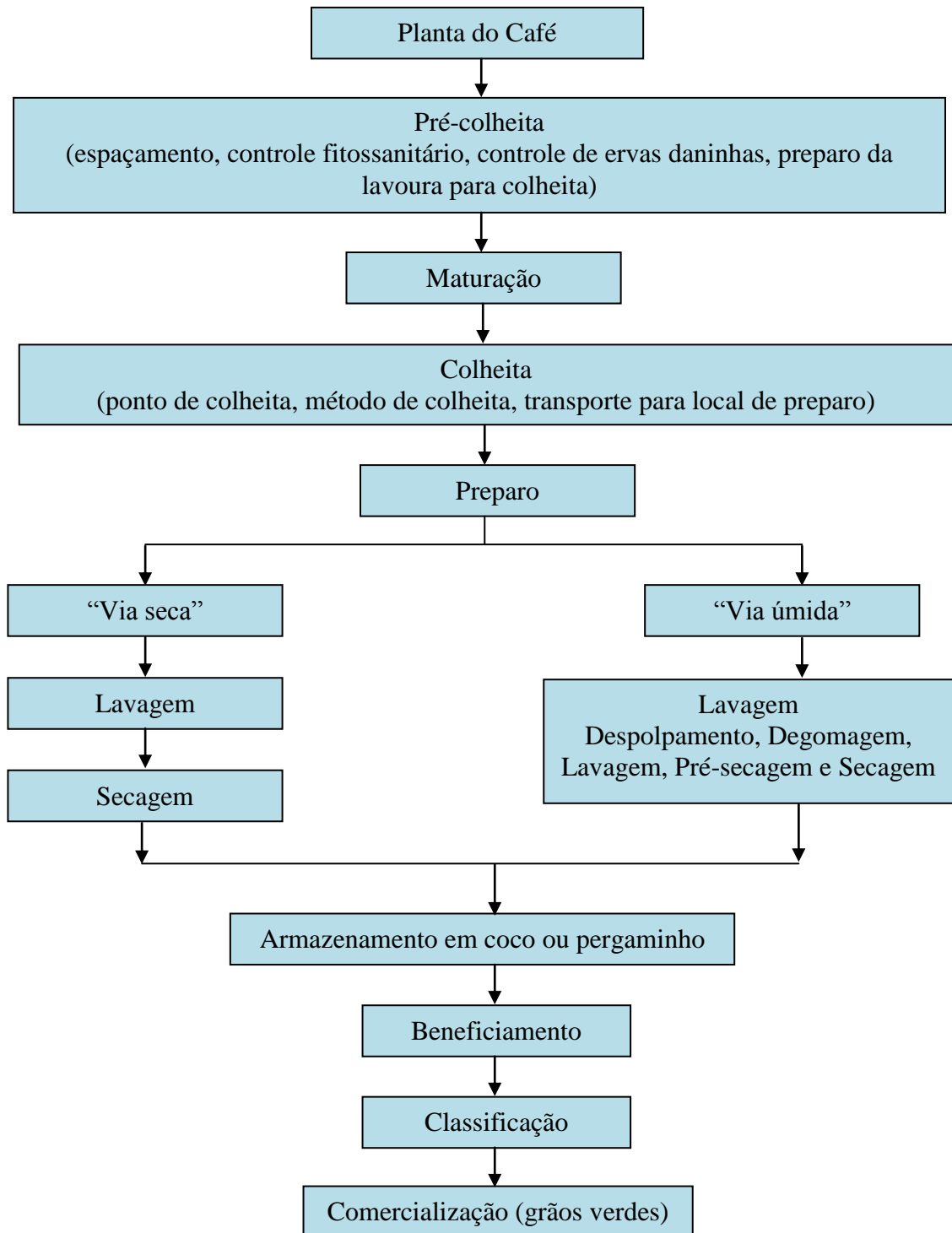


Figura 2 – Fluxograma da produção de café. Fonte: GONÇALVES, 2006

A colheita do café pode ser realizada por derriça, “a dedo” (picking) ou mecânica. Na colheita mecânica, a separação dos frutos é feita através de hastes vibratórias. No Brasil ela é utilizada no Brasil, principalmente em regiões planas como a do Cerrado Mineiro. Atualmente a derriça mecânica está crescendo muito e será dominante num futuro próximo.

No Sul de Minas, onde a região é montanhosa a colheita é realizada por derriça manual (stripping), onde o colhedor corre a mão ao longo do ramo recolhendo todos os tipos de frutos. A derriça das cerejas pode ser realizada ao chão ou em lençóis de pano colocados debaixo do cafeeiro.



Figura 3. Frutos em diferentes estágios de maturação.
Fotos tiradas na Fazenda Santa Maria – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

A colheita “a dedo” ou seletiva é usada para melhorar a qualidade do café e consiste na coleta apenas dos frutos maduros, sendo indicada para regiões em que a maturação é muito heterogênea ou onde o período de colheita é chuvoso.

Em virtude dos métodos de colheita, o café é constituído de uma mistura de frutos verdes, maduros e secos, junto ainda com folhas, ramos e outras sujeiras advindas da plantação. O café deve ser limpo e separado para que possam ser secados separadamente. Se o processamento for realizado por “via úmida”, são necessárias as etapas de lavagem, despulpamento, fermentação (eliminação da mucilagem), lavagem, pré-secagem e secagem. Se for realizado por “via seca”, o café deve ser lavado e encaminhado para a secagem, que pode ser feita no terreiro (cimento, asfalto, terra batida) ou em secadores rotativos, onde o ar aquecido é forçado a passar pelos grãos. Pode ser feita também uma combinação entre a secagem no terreiro e no secador rotativo (Figura 4). No processamento “via seca”, a secagem é denominada natural, pois os frutos são secos integralmente (TARZIA, 2010). A secagem natural é o método mais utilizado no Brasil (ABIC, 2011).



(a)

(b)



(c)

Figura 4. Secagem natural no terreiro em duas etapas distintas (a) início da secagem; (b) etapa final de secagem; (c) Secador rotativo.

Fotos tiradas na Fazenda Santa Maria – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

O café pode ser processado através do método semi-úmido, como apresentado na Figura 5. Os frutos são descascados e parcialmente despulpados, obtendo-se o café descascado. Neste café, parte da mucilagem permanece envolvendo o grão (TARZIA, 2010).



Figura 5. Etapas do processamento via semi-úmida: (a) Separação dos grãos cereja, verdes e bóias; (b) Despulpamento por prensagem; (c) Tambor de lavagem; (d) Grãos de café descascados; (e) Secagem em terreiro; (f) Secadores rotativos.

Fotos tiradas na Fazenda Arco Íris – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

O processo de secagem visa diminuir a umidade dos grãos para cerca de 12%. Depois da secagem, o café deve ser armazenado em locais adequados (umidade, ventilação, etc.) para não sofrer alteração de qualidade.

3.3. Beneficiamento e Armazenamento

O beneficiamento é uma operação que transforma pela eliminação das cascas e separação dos grãos, o café seco ou em pergaminho (café despulpado ou descascado) em café beneficiado ou café verde. O processo envolve um equipamento denominado descascador que possui colunas de ventilação para a separação das palhas e cascas (Figura 6).

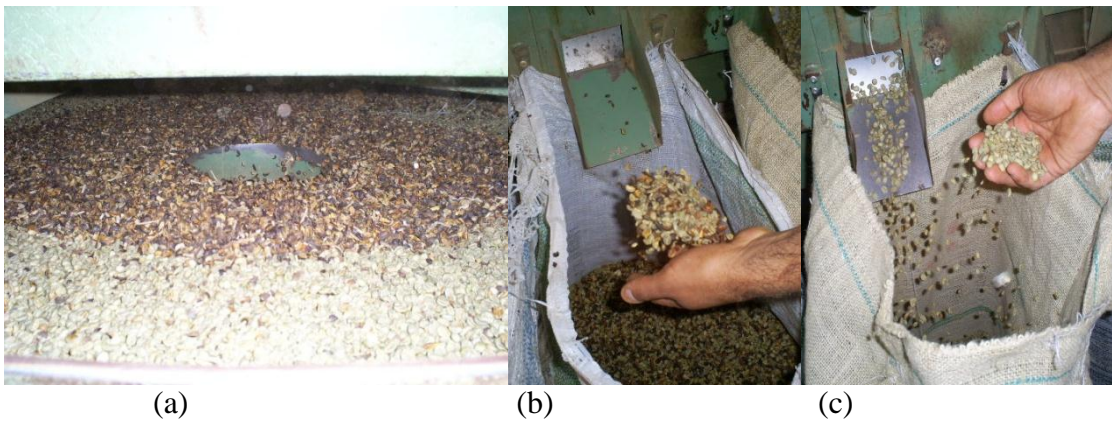


Figura 6. Processo de separação dos grãos verdes das cascas; (a) separador vibratório; (b) saída das cascas; (c) saída dos grãos verdes.

Fotos tiradas na Fazenda Santa Maria – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

Após o beneficiamento o café verde é armazenado em tulhas ou sacos de 60 Kg (Figura 7) para a comercialização.



Figura 7. Formas de armazenagem; (a) Tulhas de armazenagem; (b) Armazenamento em sacos de 60 Kg.

Fotos tiradas na Fazenda Arco Íris – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

3.4. Torrefação

A torrefação é considerada uma das etapas mais importantes do processamento do café (DE MARIA, MOREIRA, TRUGO, 1999; MOREIRA, DE MARIA, TRUGO, 2000; VITORINO et al, 2001; OLIVEIRA, 2006a; OLIVEIRA et al, 2007). É a etapa de onde ocorre a formação do aroma e do sabor final da bebida do café. Os grãos crus beneficiados não originam uma bebida agradável ao paladar e ao olfato; em oposição a isto, a bebida feita a partir de grãos torrados é impactante nos dois sentidos.

O processo pirolítico que ocorre durante a torrefação faz com que a água contida no interior do grão seja convertida em vapor, gere reações de caramelização e forme uma vasta gama de compostos voláteis. A pirólise é uma reação química na qual ocorrem simultaneamente degradação e síntese de compostos. (DE MARIA, MOREIRA, TRUGO, 1999).

Sob temperatura entre 185 e 240 °C (zona de torrefação) é alcançada a formação total do aroma, temperaturas mais altas provocam a perda de aromas e gostos. Em média, a temperatura para a torrefação de café arábica é de 220 °C por 12 a 15 min, já para o café robusta é de 225 a 300°C por 22 a 28 min (MOURA et al, 2001).

O ponto de torra influencia nas características da bebida do café. A torra clara apresenta acentuada acidez, suavidade do aroma e sabor e menos amargor. A torra média acentua o aroma e o sabor e a torra escura diminui a acidez e acentua o sabor amargo.

O padrão de cor da torra é embasado na avaliação visual e no disco de Agrtron (Figura 8), estabelecido pela “SCAA – Specialty Coffee Association of America”, que traz os padrões de torra, de muito claro (SCAA#95) a muito escuro (SCAA#25), sendo o recomendado as torras de médio claro (SCAA#65), médio (SCAA#55) e moderadamente escuro (SCAA#45).



Figura 8. Padrões de torra dos discos Agtron.

Fonte: <http://wm.agripoint.com.br/imagens/banco/8649.jpg>

A Figura 9 permite visualizar a mudança de coloração dos grãos de café durante o processo de torrefação. Nas etapas de 1 a 4 a cor dos grãos se altera de verde a levemente marrom, o café perde água e não se observa expansão física do grão. Nas etapas de 5 a 13, observa-se a expansão, e o escurecimento gradual dos grãos devido, em grande parte às reações de Maillard (reação entre um aminoácido ou uma proteína e um açúcar abtendo produtos que dão sabor, odor e cor aos alimentos). Nas etapas 14 a 16, observa-se a liberação de óleo nos grãos, evidência de uma torra acentuada.



Figura 9. Alterações visuais dos grãos de café durante o processo de torrefação segundo Sweet Maria's Coffee.

Fonte: <http://www.sweetmarias.com/roastprocess-singlebean/roasting-allin1.jpg>

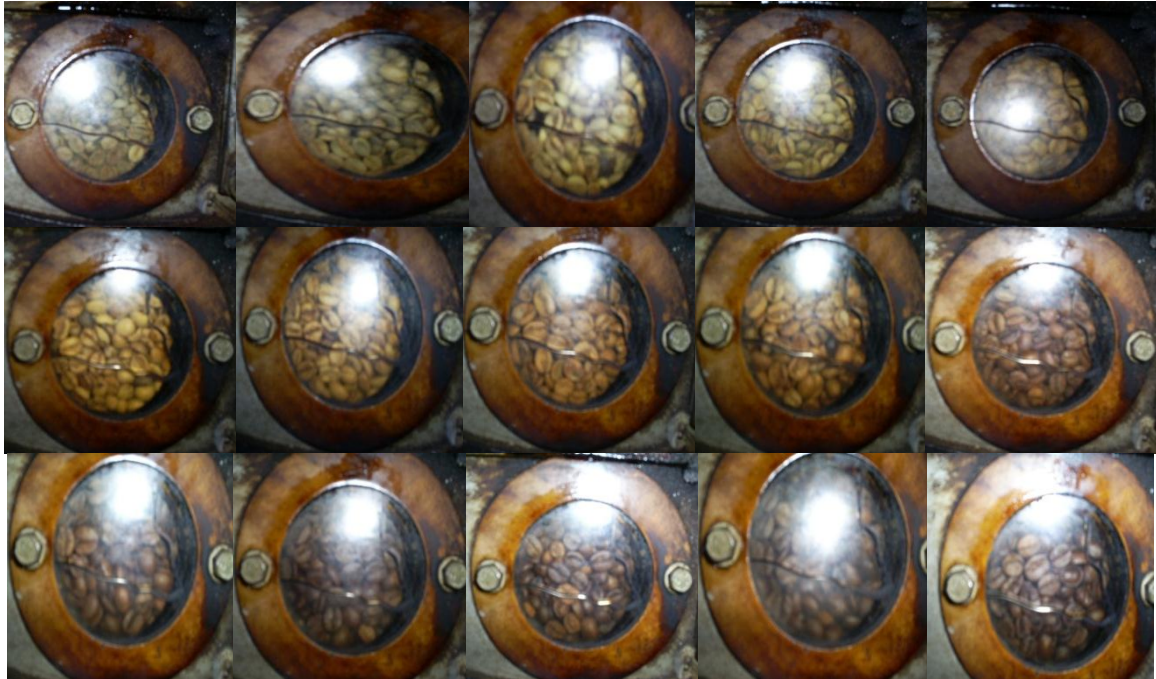


Figura 10. Alterações visuais dos grãos de café durante o processo de torrefação registradas na indústria Cata Blanca Alimentos.

Fotos tiradas na Cata Blanca Alimentos – Perdões – MG, em julho de 2008.

A figura 10 ilustra alguns momentos do processo de torra dos grãos de café em uma indústria de torrefação. O período inicial de torrefação representa o estágio em que há liberação de água. O período posterior representa o período em que ocorrem as reações de pirólise. Neste período ocorre também a liberação de grandes quantidades de dióxido de carbono, com conseqüente aumento de volume dos grãos. (VITORINO et al, 2001). Quando o ponto de torra desejado é alcançado, os grãos são resfriados (Figura 11) e podem ser embalados ou moídos.

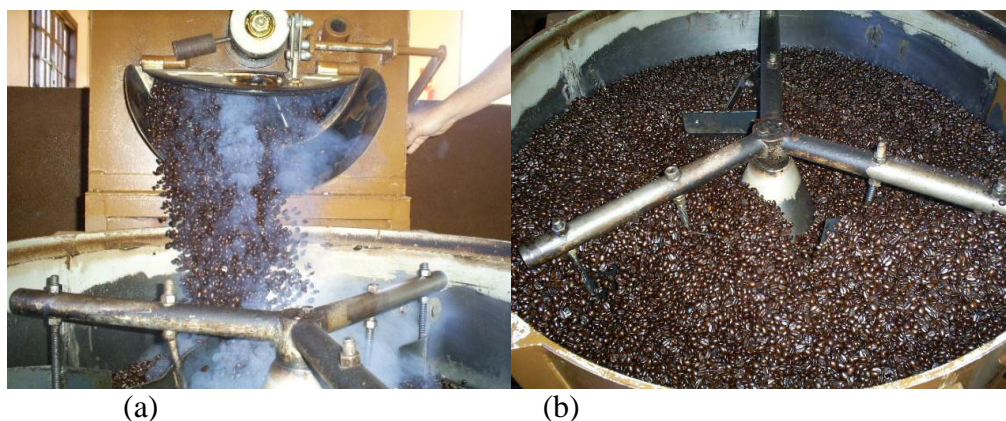


Figura 11. (a) Etapa final do processo de torrefação (b) Arrefecimento.
Fotos tiradas na Cata Blanca Alimentos – Perdões – MG, em julho de 2008.

3.5. Moagem

A etapa posterior à torrefação é a moagem. A combinação do grau de torra e moagem é definida pelo tipo de bebida, ou pela forma de preparo que se destina os grãos, como mostrado na Tabela 3. O tempo de preparação é influenciado pela moagem, pois numa moagem muito fina, a água levará mais tempo para passar pelo pó, resultando numa extração superior.

Tabela 3. Relação entre o grau de moagem e o tipo de preparo da bebida.

Grau de moagem	Preparo
Pulverizado	Café árabe, onde o pó não é coado
Fina/Média	Filtração (filtros de papel, coador de pano)
Média	Café expresso
Grossa	Percolação - cafeteira italiana

Fonte: ABIC, 2009.

3.6. Classificação do café

A avaliação da qualidade do café compreende dois tipos de classificação: a classificação por tipos e a classificação pela bebida.

A classificação do café por tipo obedece à Tabela Oficial Brasileira para Classificação (Tabela 4), de acordo com a qual cada tipo de café corresponde um maior ou menor número de defeitos (grãos imperfeitos ou impurezas) contidos numa amostra de 300g de café beneficiado. Admite-se 7 tipos de café que variam de 2 (menor quantidade de defeitos) a 8 (maior quantidade de defeitos).

Tabela 4. Tabela oficial para classificação de café

Defeitos	Tipos	Pontos	Defeitos	Tipos	Pontos	Defeitos	Tipos	Pontos
4	2 -	+ 100	26	4	BASE	93	6 - 5	- 105
4	2 - 05	+ 95	28	4 - 5	- 5	100	6 - 10	- 110
5	2 - 10	+ 90	30	4 - 10	- 10	108	6 - 15	- 115
6	2 - 15	+ 85	32	4 - 15	- 15	115	6 - 20	- 120
7	2 - 20	+ 80	34	4 - 20	- 20	123	6 - 25	- 125
8	2 - 25	+ 75	36	4 - 25	- 25	130	6 - 30	- 130
9	2 - 30	+ 70	38	4 - 30	- 30	138	6 - 35	- 135
10	2 - 35	+ 65	40	4 - 35	- 35	145	6 - 40	- 140
11	2 - 40	+ 60	42	4 - 40	- 40	153	6 - 45	- 145
11	2 - 45	+ 55	44	4 - 45	- 45	160	7	- 150
12	3	+ 50	46	5	- 50	180	7 - 5	- 155
13	3 - 5	+ 45	49	5 - 5	- 55	200	7 - 10	- 160
15	3 - 10	+ 40	53	5 - 10	- 60	220	7 - 15	- 165
17	3 - 15	+ 35	57	5 - 15	- 65	240	7 - 20	- 170
18	3 - 20	+ 30	61	5 - 20	- 70	260	7 - 25	- 175
19	3 - 25	+ 25	64	5 - 25	- 75	280	7 - 30	- 180
20	3 - 30	+ 20	68	5 - 30	- 80	300	7 - 35	- 185
22	3 - 35	+ 15	71	5 - 35	- 85	320	7 - 40	- 190
23	3 - 40	+ 10	75	5 - 40	- 90	340	7 - 45	- 195
25	3 - 45	+ 5	79	5 - 45	- 95	360	8	- 200
26	4	+ 5	86	8	- 100			

Fonte: http://www.megaagro.com.br/cafe/art_class_cafe.asp

São considerados defeitos os grãos imperfeitos (chamados defeitos intrínsecos) – grãos pretos, ardidos, verdes, chochos, mal granados, quebrados e brocados – e as impurezas (defeitos extrínsecos) – tais como cascas, paus, pedras, cafés em coco ou marinheiros encontrados na amostra (Figura 12).

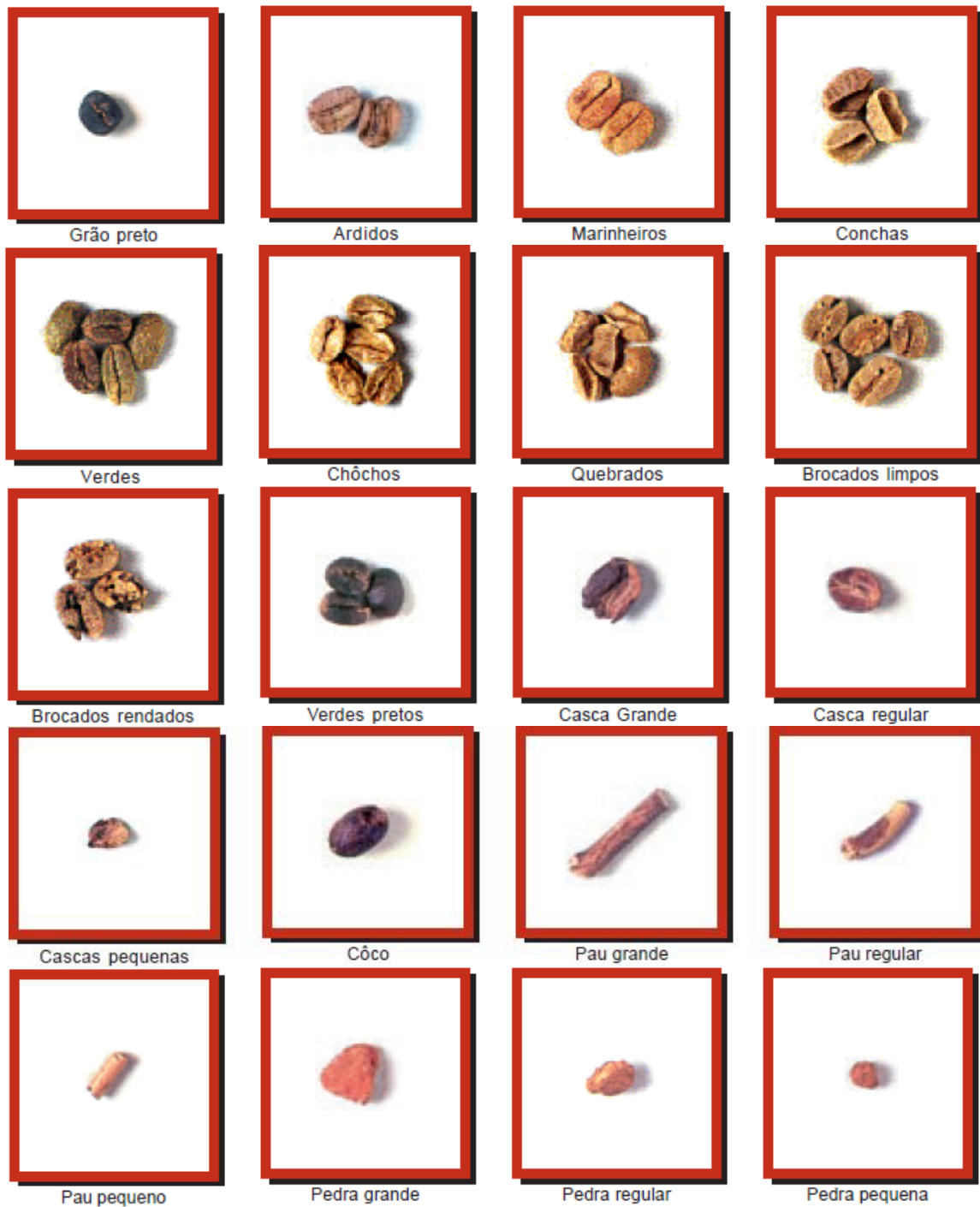


Figura 12. Defeitos de natureza intrínseca e extrínseca do café. Fonte: BAHIA,2011

A cada um desses grãos imperfeitos ou impurezas corresponde uma medida de equivalência de defeitos, que rege a classificação por tipo (Tabela 5).

Tabela 5. Tabela de equivalência de grãos imperfeitos e impurezas

Grãos imperfeitos e impurezas	Defeitos
1 grão preto	1
1 pedra, pau ou torrão grande	5
1 pedra, pau ou torrão regular	2
1 pedra, pau ou torrão pequeno	1
1 coco	1
1 casca grande	1
2 ardidos	1
2 marinheiros	1
2 a 3 cascas pequenas	1
2 a 5 brocados	1
3 conchas	1
5 verdes	1
5 quebrados	1
5 chochos ou mal granados	1

Fonte: http://www.megaagro.com.br/cafe/art_class_cafe.asp

A classificação pela bebida é feita pela análise sensorial e são avaliados atributos como o aroma, acidez, amargor, corpo, entre outros (BRASIL, 2010). No Brasil, os cafés são classificados em sete categorias como indicado na Tabela 6.

Tabela 6. Descrição das categorias de classificação oficialmente utilizadas na prova de xícara.

Padrão de Classificação	Características
Estritamente mole	bebida de sabor suavíssimo e adocicado; todos os requisitos de aroma e sabor "mole" mais acentuado
Mole	bebida de sabor suave, agradável, brando e adocicado
Apenas mole	bebida de sabor levemente doce e suave, mas sem adstringência ou aspereza de paladar
Dura	bebida com sabor acre, adstringente e áspero, porém não apresenta paladares estranhos
Riada	bebida apresentando sabor típico de iodofórmio
Rio	bebida com típico e acentuado de iodofórmio
Rio Zona	sabor muito acentuado, assemelhado ao iodofórmio ou ao ácido fênico;

Fonte: Instrução Normativa nº 16, de 24 de maio de 2010 – BRASIL, DOU 2010.

A classificação da bebida tem dois objetivos fundamentais: conhecer a qualidade do café a ser comercializado e definir as ligas ou *blends* que valorizem determinados lotes de café.

A análise sensorial ou prova da xícara é realizada desde 1917. A metodologia tradicional de avaliação sensorial, como a definida na COB - Classificação Oficial Brasileira é feita com uma torra denominada americana (torra clara ou leve) obtida com poucos minutos sob o calor de uma forte chama dos tradicionais torradores de tambor de laboratório. A Figura 13 ilustra o preparo para a prova da xícara, utilizando a torra americana.

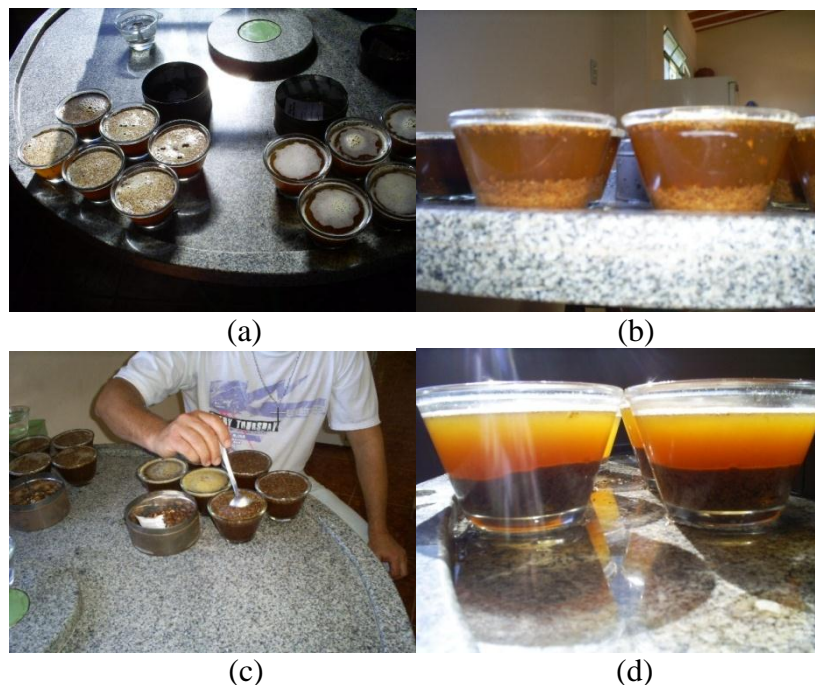


Figura 13. Prova da xícara realizada na torra americana (clara), para classificação dos cafés. (a) Mesa de prova após a imersão da água; (b) Xícara de teste onde se observa a crosta formada; (c) degustador realizando a quebra da crosta; (d) aspecto da xícara após a realização dos testes.

Fotos tiradas na Fazenda Santa Maria – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

A metodologia da SCAA tem como objetivo identificar todo o potencial de qualidade de um café e, por isso, o ponto de torra recomendado é o mesmo dos produtos comerciais. Essa metodologia recomenda que a torra seja finalizada com ponto entre os discos #65 e #55

(figura 8, p.18) (SCAA, 2009a; SCAA, 2009b; NETO, 2007). A figura 14 ilustra o preparo para a prova da xícara, de acordo com a metodologia da SCAA.

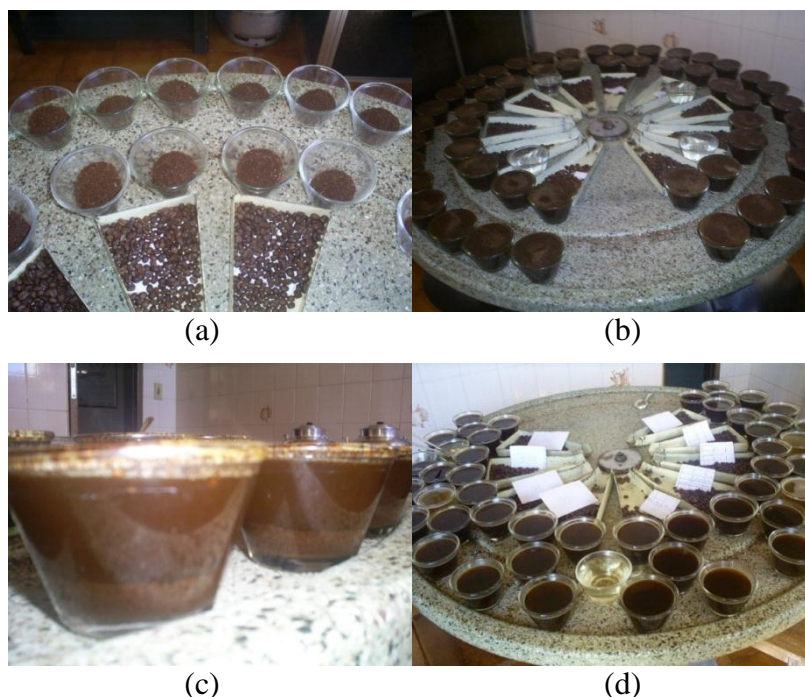


Figura 14. Prova da xícara realizada na torra média, para classificação dos cafés especiais; (a) Preparo da mesa de prova; (b) Mesa de prova após a imersão da água; (c) Xícara de teste onde se observa a crosta formada; (d) Mesa de prova após a realização dos testes da xícara.

Fotos tiradas na Santo Antônio Estate Coffee – Santo Antônio do Amparo – MG, em julho de 2008.

Os atributos avaliados são fragrância/aroma, uniformidade, ausência de defeitos (xícara limpa), doçura, sabor, acidez, corpo, finalização, equilíbrio, defeitos e avaliação global. Se a nota atribuída à bebida for de 80 a 85, o café é considerado especial, como mostra a Figura 15.



Figura 15. Pirâmide para avaliação sensorial de café. (SCAA, 2009b)

Os aromas e sabores são sem dúvida os elementos sensoriais mais instigantes no café. A Roda de Aromas e Sabores (Figura 16) elaborada para a SCAA, pela equipe de Jean Lenoir, renomado aromista francês, mostra na parte expandida à direita 36 dos aromas mais presentes nos cafés das diversas origens mundiais.

Para maior facilidade de compreensão, os aromas estão dispostos em ordem de volatilidade, ficando as notas mais voláteis na parte superior, enquanto que as menos voláteis, na inferior. Os aromas dividem-se em 3 grupos: aromas de natureza enzimática, de caramelização de açúcares e, finalmente, de destilação seca (NETO, 2009). O grupo “enzimático” se subdivide nos subgrupos florais, frutados e herbais. Neste grupo os aromas têm notas mais voláteis, oriundas de processos enzimáticos e fermentativos que podem ocorrer durante o processo de maturação na planta ou imediatamente antes da secagem dos grãos. O grupo “caramelização de açúcares” se subdivide em amêndoas, caramelado e achocolatado e apresenta aromas com notas de volatilidade média, obtidos durante o processo de torra do café. O grupo “destilação seca” se subdivide em picante, carbônico e resinoso tendo aromas com notas de menor volatilidade, decorrentes do processo de torra do café em

sua fase de pirólise. À esquerda na figura 15 são apresentados os quatro sabores básicos, doce, salgado, amargo e ácido e suas subdivisões.

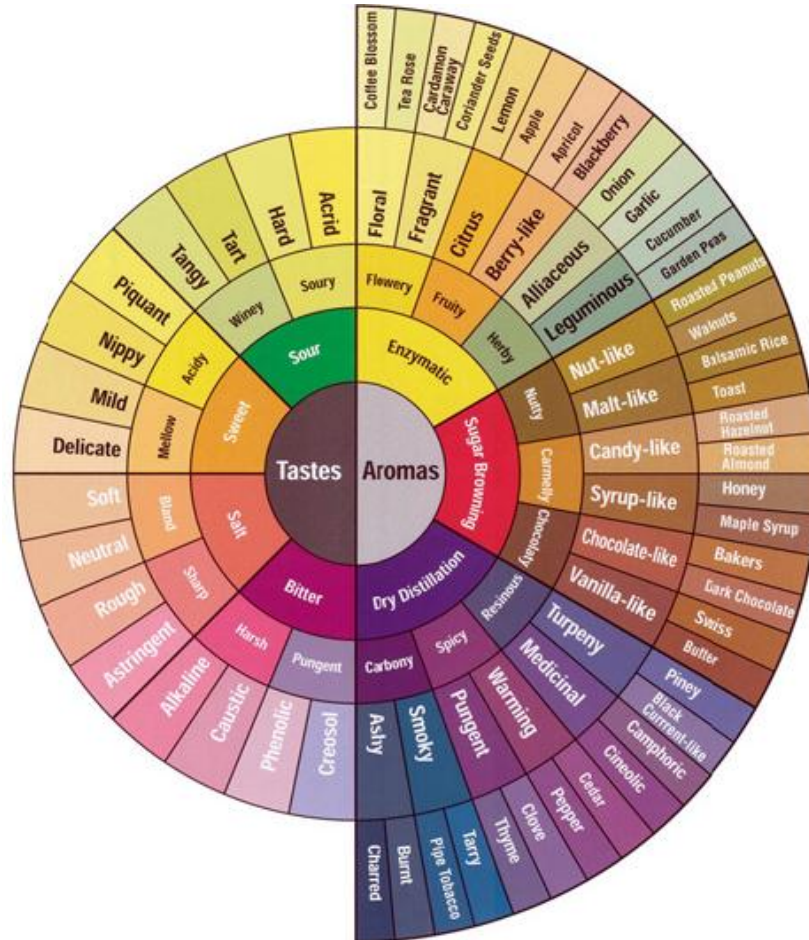


Figura 16. Roda de Aromas & Sabores.
Fonte:SCAA, 2009b.

Os defeitos e alterações de aroma e sabor, mostrados na Figura 17, que aparecem na bebida do café podem ocorrer devido a agentes externos, trocas químicas, por absorção de outros sabores ou aromas, por processo de torra inadequado. Os defeitos apresentam aromas com notas de ampla gama de volatilidade que ocorrem por contaminações ou processos fermentativos indesejáveis.

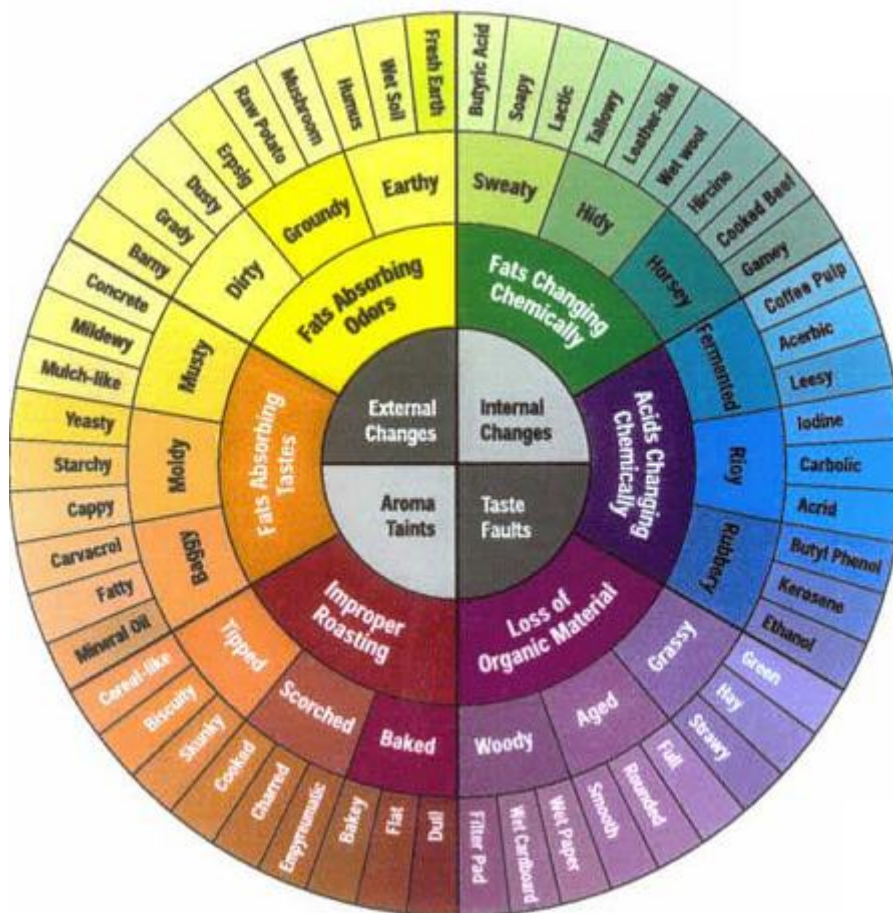


Figura 17. Defeitos e alterações de aroma e sabor.
Fonte: SCAA, 2009b

3.7. Compostos voláteis

A composição da fração volátil do café verde e principalmente do café torrado tem sido amplamente estudada, utilizando-se diferentes métodos de extração e se valendo da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS) para a identificação dos compostos (MAYER e GROSCH, 2001; LEE e SHIBAMOTO, 2002; SCHENKER et al, 2002; NASCIMENTO, MORAIS, ROCHA, 2003; OLIVEIRA et al, 2006; AKIYAMA et al, 2005; BAGGENTOSS et al, 2010).

Em trabalhos de revisão sobre os compostos voláteis do café torrado (MAGA, 1981; De MARIA, TRUGO, MOREIRA, 1999; MOREIRA, DE MARIA, TRUGO, 2000; BUFFO e CARDELLI-FREIRE, 2004) é possível ter uma visão da quantidade e diversidade de

substâncias que compõe o aroma do café. Nessa mistura complexa, os compostos apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes, assim a contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre os compostos (OLIVEIRA, 2006).

Um dos muitos fatores que contribuem para a alta aceitabilidade do café pela população é o aroma que envolve aproximadamente mil compostos voláteis (LOPEZ-GALILEA, FOURNIER, GUICHARD, 2006) em diferentes concentrações. Esses compostos são formados durante o processo de torrefação dos grãos de café, por diversas reações, entre elas estão as conhecidas reações de Maillard e a degradação de Strecker (reação entre compostos α -dicarbonílicos formados na reação de Maillard e aminoácidos, que produz aminocetonas, aldeídos de Strecker e dióxido de carbono) (FLAMENT, 2002; BUFFO e CARDELLI-FREIRE, 2004).

A Figura 18 mostra as primeiras etapas da reação de Maillard, onde um açúcar redutor e um aminoácido reagem com perda de uma molécula de água para formar uma imina (base de Schiff) a qual sofre ciclização.

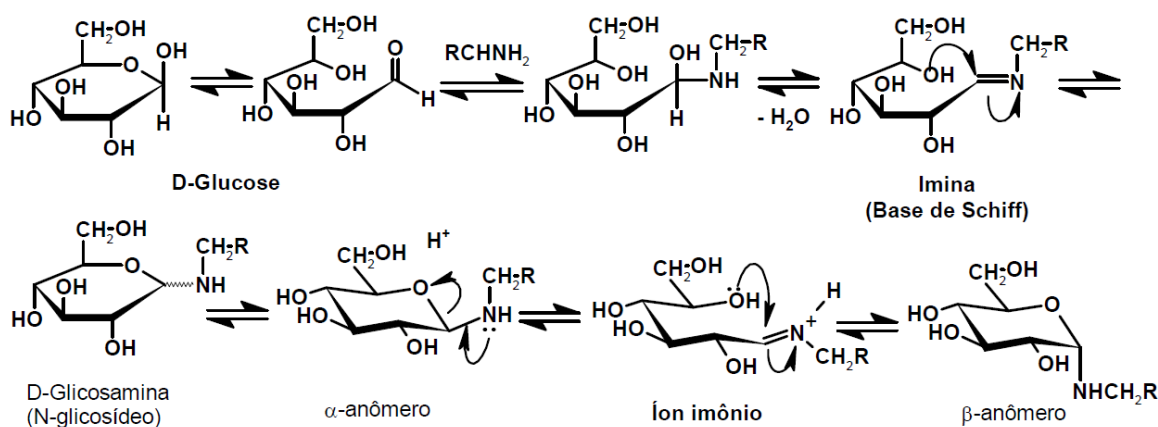


Figura 18. Mecanismo das primeiras etapas da reação de Maillard.
Fonte: DIAS, 2009.

O íon imônio formado nas etapas da reação de Maillard, poderá sofrer o rearranjo de Amadori, sob catálise alcalina, formando o produto de Amadori (Figura 19). A enolização e a

clivagem oxidativa da aminocetose (produto de Amadori) formam vários produtos de pesos moleculares inferiores (DIAS, 2009).

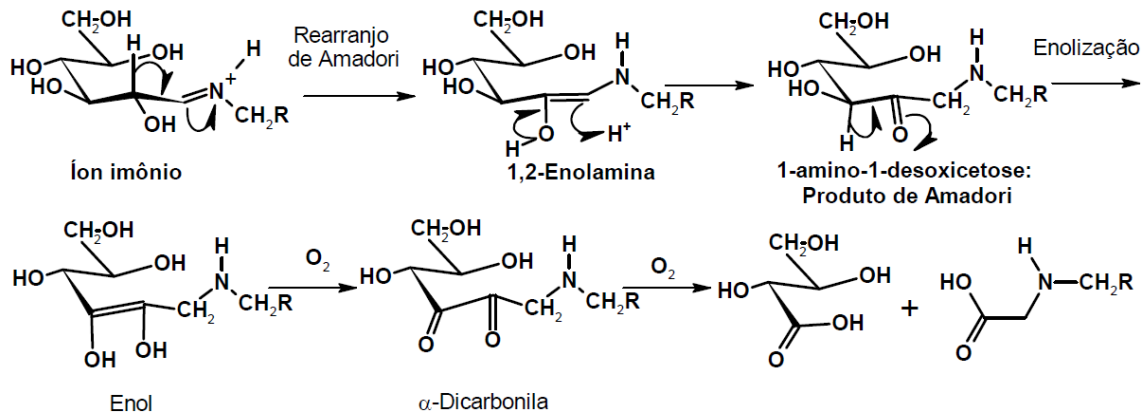


Figura 19. Mecanismo do Rearranjo de Amadori.
Fonte: DIAS, 2009.

O composto α -dicarbonila formado no rearranjo de Amadori reage com um aminoácido, produzindo uma α -aminocetona e um aldeído de Strecker. Essa etapa da reação de Maillard é conhecida como degradação de Strecker. A figura 20 mostra o mecanismo da reação entre uma α -dicarbonila e um aminoácido, com perda inicial de água. A figura 21 mostra o mecanismo da reação do composto α -dicarbonílico com o aminoácido com perda inicial de CO_2 , adição de água e formação de aminocetona e o aldeído de Strecker.

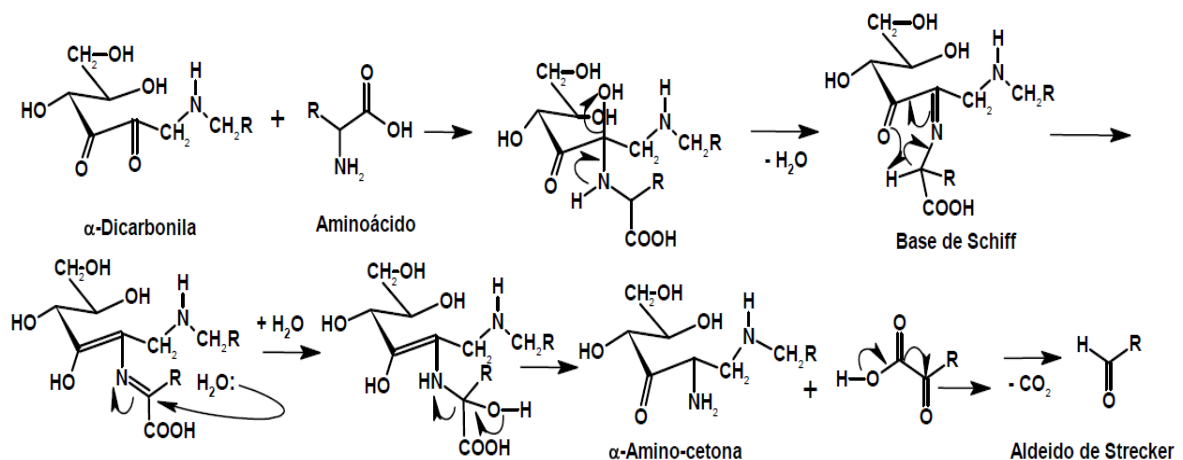


Figura 20. Mecanismo da degradação de Strecker, com formação com perda inicial de água.
Fonte: DIAS, 2009.

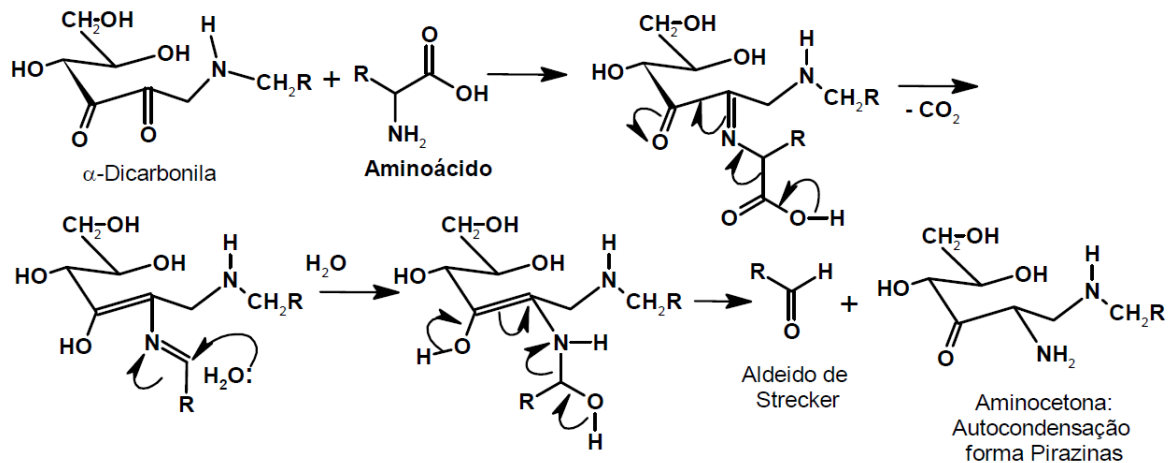


Figura 21. Degradação de Strecker com perda inicial de CO_2 .
Fonte: DIAS, 2009.

As aminocetonas formadas na degradação de Strecker podem sofrer autocondensação, produzindo pirazinas (Figura 22), uma classe importante de compostos presente no aroma do café.

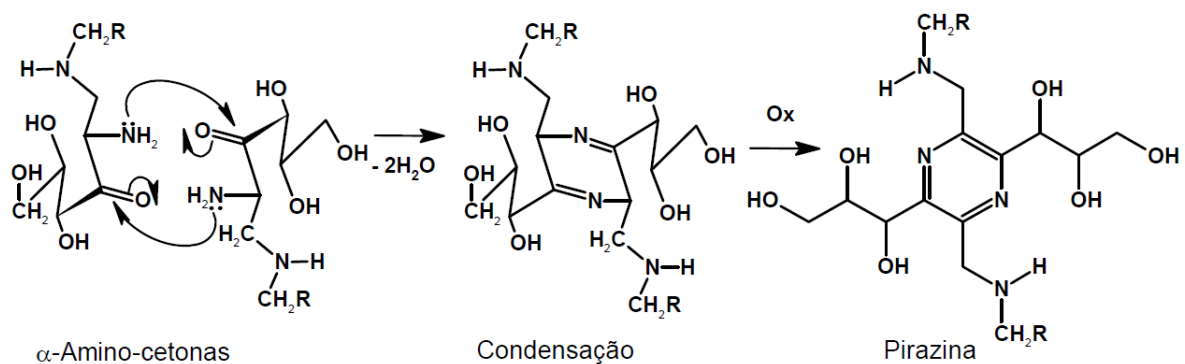


Figura 22. Mecanismo da autocondensação de duas aminocetonas formando derivados de pirazinas.
Fonte: DIAS, 2009.

De acordo com Oosterveld et al (2004), os polissacarídeos e proteínas presentes nos grãos de café verde desempenham um papel importante na formação de compostos aromatizantes durante a torrefação, pois podem ser liberados monossacarídeos que formam compostos precursores do aroma. A Figura 23 apresenta um esquema para a formação dos compostos voláteis durante o processo de torrefação.

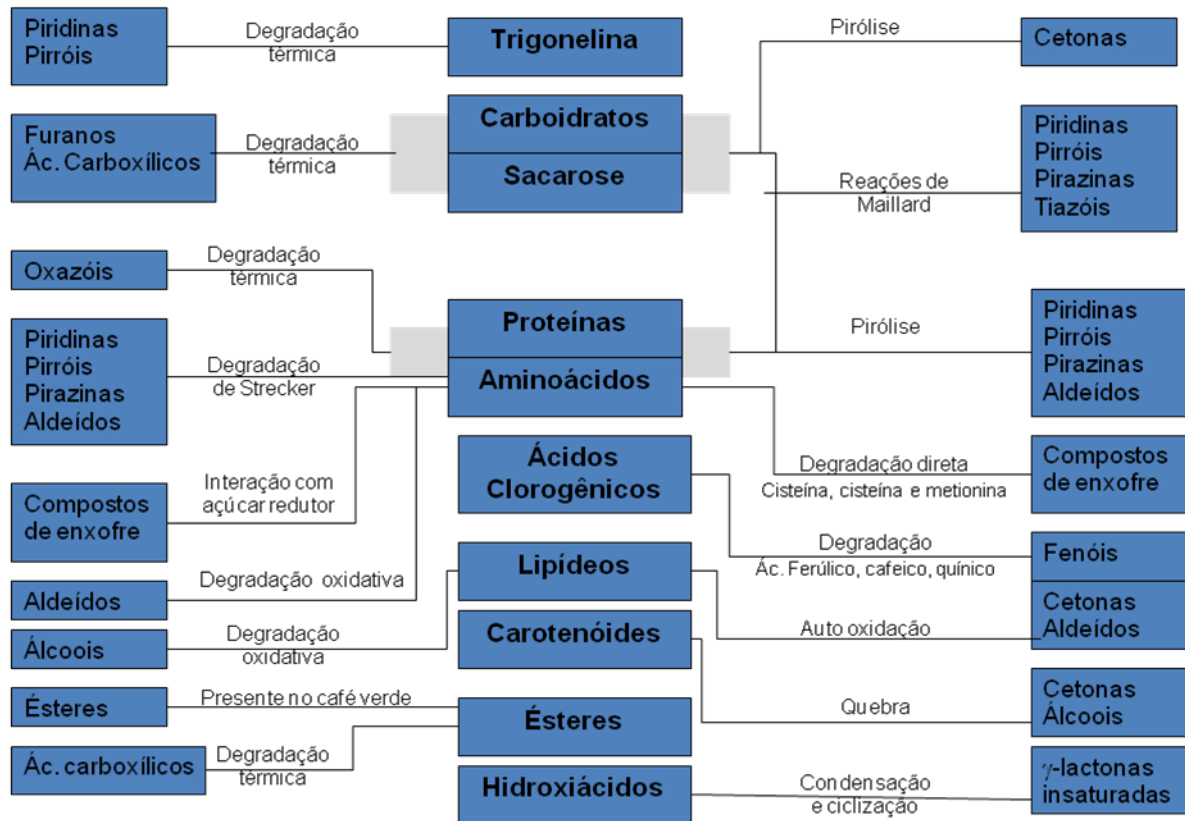


Figura 23. Representação esquemática para as reações de formação dos voláteis durante o processo de torra.

Fonte: RIBEIRO et al, 2009.

Os estudos químicos avançados sobre a composição química do café só deslancharam nas três últimas décadas (FLAMENT, 2002) e tiveram seu foco de pesquisa inicialmente no aroma, quando foi possível esclarecer que, dos quase mil componentes voláteis já identificados, somente umas três dezenas eram responsáveis pelo aroma, de tão potente é seu poder odorífico (SEMMELOCH, GROSCH, 1995 e 1996; MAYER, CZERNY, GROSCH, 2000). Com umas duas dezenas destes compostos é possível imitar o aroma de cafés de diferentes procedências, iniciando-se assim o que é usual em indústrias do ramo alimentício para reproduzir artificialmente aromas e sabores de diversos produtos.

De acordo com De Maria, Trugo e Moreira (1999), uma mesma substância volátil pode causar uma sensação odorífica agradável ou desagradável, dependendo de sua concentração no meio e das interações com outros compostos. Em trabalho de revisão, Buffo

e Cardelli-Freire (2004) relacionam o mecanismo de formação dos voláteis e o aroma dos grão torrados de café arábica. De Maria, Trugo e Moreira (1999) e Moreira, De Maria e Trugo (2000) apresentam revisões sobre os componentes voláteis do café torrado, que abordam os precursores e propriedades sensoriais de compostos alicíclicos alifáticos, aromáticos, fenóis voláteis, aldeídos, cetonas, álcoois, éteres, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, anidridos, ésteres, lactonas, aminas, furanos, pirróis, oxazolas, tiazóis, tiofenos, pirazinas e piridinas.

Alguns dos compostos voláteis presentes no café verde e no café torrado possuem forte impacto no aroma do café, ou seja, apresentam alto valor de atividade odorífica (VAO). O VAO é calculado dividindo-se a concentração do composto pelo limiar de detecção odorífica (LDO) (SEMMELOCH, GROSCH, 1996). O LDO de alguns compostos é apresentado na tabela 7.

Nascimento et al (2002), Nascimento, Morais e Rocha (2003), Nascimento et al (2007), Morais et al (2007) têm estudado os compostos voláteis presentes nos cafés brasileiros provenientes do cerrado mineiro, sul de Minas Gerais e cafés do Espírito Santo. Nesses trabalhos busca-se identificar os constituintes que possam caracterizar os cafés de cada região, os odorante potentes e seus VAO.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG-EM, tem se mostrado como uma técnica de grande valia na análise dos compostos voláteis presentes no café. Uma parte significativa dos compostos voláteis apresentam baixa massa molecular. Técnicas como a derivatização com o BSTFA (bis-trimetil-silil-trifluoroacetamida) permitem que compostos não voláteis possam ser volatilizados e detectados por CG-EM.

Tabela 7. Alguns odorantes potentes presentes no aroma do café e o seu valor de limiar de detecção odorífica (SEMMERLROCH, GROSCH, 1996; NASCIMENTO, 2006).

Composto	Valor do limiar de detecção odorífica – VLDO (ug/mL)
Metilpropanal	0,12
Metional	0,19
Metanotiol	0,20
3-mercapto-3-metilbutilformiato	0,0035
Butanodiona	4,40
3-metilbutanal	0,35
2-metilbutanal	1,30
Pentan-2,3-diona	30,19
Vanilina	24,45
Hexanal	0,49
Ácido isovalérico	4,50
2-furfuriltiol	0,01
(E,E)-2,4-nonadieno	0,09
Fenilacetaldéido	4,00
Nonan-1-ol	50,00
3-etil-2,5-dimetilpirazina	0,16
2-etil-3,5-dimetilpirazina	0,16
Guaiacol	12,00
2,3-dietil-5-metilpirazina	0,09
3,5-dietil-2-metilpirazina	0,09
2-isobutil-3-metoxipirazina	34,00
Furfurimetildissulfeto	0,04
4-etilguaiacol	50,00
4-vinilguaiacol	20,00
β -damascenona	0,00075
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2 <i>H</i>)-furanona	9,98
3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5 <i>H</i>)-furanona	0,30
5-etil-3-hidroxi-4-metil-2(5 <i>H</i>)-furanona	8,70
2-etil-4-hidroxi-5-metil-3(2 <i>H</i>)-furanona	20,00

O estudo dos voláteis por meio de amostradores automáticos de “headspace” da amostra e da técnica de CG-EM tem permitido boa resolução dos picos e redução no tempo de análise. Como a técnica não requer concentração dos aromas, as proporções naturais são mantidas (AMSTALDEN, LEITE, MENEZES, 2001).

A técnica de cromatografia gasosa-olfatometria (CG-O) tem sido usada para determinar a potência e o atributo sensorial de cada odorante chave do café (CZERNY, MAYER, GROSCH, 1999). Outros estudos usando modelos de aroma por dissolução de

padrões de odorantes chave em água, para obter soluções com o perfil aromático semelhante aos da mistura de café, também têm sido realizados (CZERNY, GROSCH, 2000; MAYER, GROSCH, 2001).

3.8. Composição química da bebida do café

A cafeína é um alcalóide farmacologicamente ativo, pertencente ao grupo das xantinas e suas principais fontes são café, mate e guaraná. Ela é inodora e possui sabor amargo bastante característico, diferente daquele agradável próprio da bebida de café. Ela contribui com uma nota de amargor importante para o sabor da bebida do café. A cafeína é o componente do café mais conhecido, devido às suas propriedades fisiológicas e farmacológicas. Dos diversos efeitos atribuídos a ela, alguns já apresentam comprovação científica, como o efeito estimulante do sistema nervoso central, a diminuição do sono e estimulante do músculo cardíaco (MONTEIRO, TRUGO, 2005).

A trigonelina é uma n-metil betaína, importante para o sabor e aroma do café. Ela contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos estão as piridinas e o n-metilpirrol (MOREIRA, DE MARIA, TRUGO, 2000). As estruturas da cafeína e da trigonelina são apresentadas na figura 24.

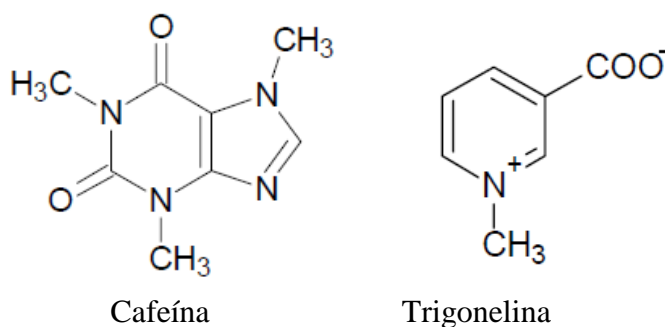


Figura 24. Estrutura química da cafeína e da trigonelina.

Na semente do café os compostos fenólicos estão presentes, predominantemente, como uma família de ésteres formados entre os ácidos hidroxicinâmicos e ácido quínico, conhecidos coletivamente como ácidos clorogênicos (ACG). Outros compostos fenólicos, como taninos, lignanas e antocianinas também estão presentes em sementes de café, embora em pequenas quantidades (FARAH, DONANGELO, 2006).

Os compostos fenólicos são conhecidos por suas características antioxidantes *in vitro* (FARAH et al, 2001), entre eles figuram os ácidos clorogênicos, que são considerados os mais importantes e os que se apresentam em maior quantidade no café. Os ácidos clorogênicos são um conjunto de 5 grupos principais de compostos fenólicos e seus isômeros formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com um dos seguintes ácidos derivados do ácido cinâmico: o ácido cafêico, o ferúlico, ou o *p*-cumárico. Estes grupos são ácidos cafeoilquínicos, com três isômeros principais (ácido 3-cafeoilquínico, ácido 4-cafeoilquínico e ácido 5-cafeoilquínico), os ácidos dicafeoilquínicos (ácido 3,4-dicafeoilquínico, ácido 3,5-dicafeoilquínico e ácido 4,5-dicafeoilquínico), ácidos feruloilquínicos (ácido 3-feruloilquínico, ácido 4-feruloilquínico e ácido 5-feruloilquínico) ácidos *p*-cumaroilquínicos, e os ácidos cafeoilferuloilquínicos (MONTEIRO, TRUGO, 2005). A estrutura de alguns desses ácidos clorogênicos é apresentada na Figura 25.

Os compostos fenólicos são classificados em dois grupos: não-flavonóides e flavonóides. Os não-flavonóides são um grupo vasto de compostos como ácidos benzóicos, ácidos cinâmicos, estilbenos e isoflavonas. Os ácidos benzóicos e cinâmicos, frequentemente denominados ácidos fenólicos, encontram-se em frutos na forma livre em baixas concentrações quando comparados com as suas formas conjugadas (GONÇALVES, 2007). Estes ácidos aparecem numa cultivar de produtos vegetais desde cascas de uvas a cereais, sobretudo sobre a forma de ésteres com ácido tartárico ou ligados a açúcares (MICHAEL, 1999).

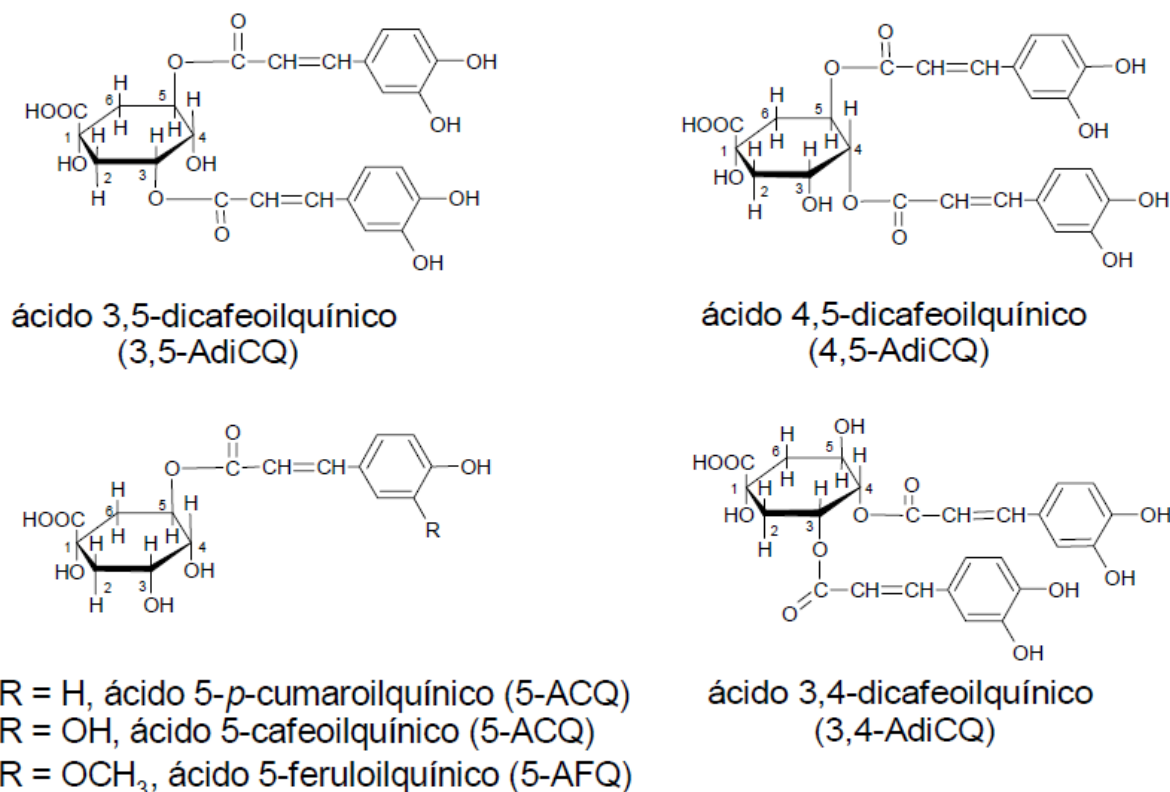


Figura 25- Estrutura química de alguns ácidos clorogênicos presentes no café.
 Fonte: MONTEIRO, TRUGO, 2005; MORAIS et al, 2007b.

O grupo de compostos fenólicos mais relevantes nos alimentos é o dos flavonóides. A este grupo pertence um grande número de famílias de compostos como os flavanóis, as flavanonas, as flavonas e as antocianinas, que diferem no seu padrão de oxidação.

Devido à alta complexidade da matriz café, diversas técnicas cromatográficas combinadas com técnicas de espectrometria de massa foram introduzidas na pesquisa de seus componentes (FLAMENT, 2002). Considerando-se o gosto amargo do café, desde a constatação de que lactonas formadas a partir de ácidos clorogênicos têm um impacto sobre a amargura da bebida do café (GINZ, ENGELHARDT, 2001; FARAH et al, 2005; PERRONE et al, 2008b), a crença generalizada de que a cafeína, a trigonelina, bem como compostos gerados termicamente, tais como, álcool furfúrico, 5-hidroximetil-2-furaldeído, pirazinas, e dicetopiperazinas eram responsáveis pelo amargor característico da bebida do café começou

a ser questionada. A partir daí, metodologias sistemáticas baseadas em estudos analíticos e sensoriais permitiram conclusões interessantes (FRANK et al, 2006; FRANK et al, 2007; BLUMBERG et al, 2010). Estes pesquisadores se concentraram diretamente em infusões de café que eram fracionados e cada fração foi submetida à provadores treinados para a detecção de amargura. Os seus estudos utilizando CLAE-EM têm mostrado que a degradação térmica de ácidos clorogênicos e cafêico produz quinidas (cafeoilquinidas, feruloilquinidas e dicafeoilquinidas) e derivados do catecol que contribuem grandemente para a amargura característica do café, em vez de os compostos considerados anteriormente. Os grãos de café torrados durante 4 min a 210 °C não apresentaram o gosto amargo característico do café, à medida que a temperatura aumenta (220 °C) começa a ser percebido um gosto amargo, leve, agradável e típico do café, chegando a uma amargura forte e de longa duração a 280 °C (BLUMBERG et al, 2010).

A atividade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (SOARES, 2002; CHUN et al, 2005). Entre os métodos utilizados para a determinação da atividade antioxidante, encontra-se o método espectrofotométrico baseado na redução da concentração do radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazila (DPPH[•]). Nessa reação a espécie é reduzida pelos constituintes antioxidantes presentes no café (MORAIS et al, 2009). O radical DPPH é muito estável devido à disposição de elétrons desemparelhados por toda a molécula. Sua coloração é púrpura e quando o DPPH é reduzido, fica com coloração amarelada. A figura 26 mostra a

reação genérica entre o radical DPPH e uma substância com capacidade antioxidante, reduzindo-o a hidrazina (ALVES et al, 2010).

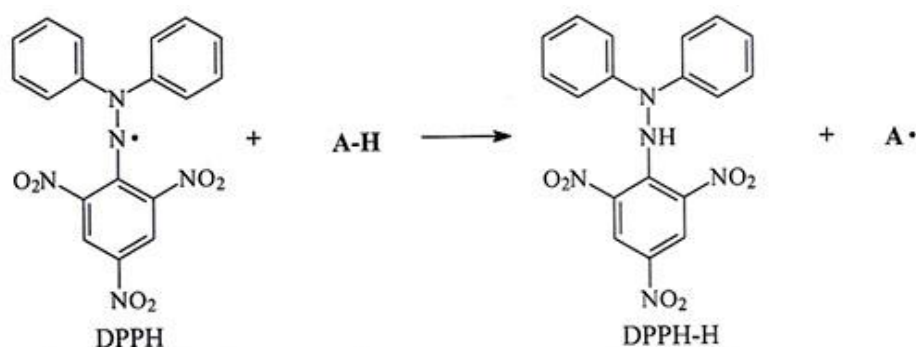


Figura 26. Estrutura do DPPH antes e depois da reação com um antioxidante (AH).

Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) apresentaram uma proposta de mecanismo para a reação entre o radical DPPH e o eugenol. Eles sugeriram três hipóteses para explicar a eficiência antiradical de diferentes compostos monofenólicos (Figura 27).

A primeira hipótese envolve a doação de um segundo hidrogênio do grupo para-substituído, pela deslocalização de elétrons. A segunda hipótese envolve a dimerização entre dois radicais fenoxil. Na terceira hipótese ocorre a complexação de uma molécula de DPPH com o radical arila. O mecanismo também é apresentado por Bondet, Brand-Williams e Berset (1997), no mesmo trabalho os autores trazem uma proposta para o mecanismo da reação entre o DPPH e o BHT (butilhidroxitolueno), um antioxidante sintético.

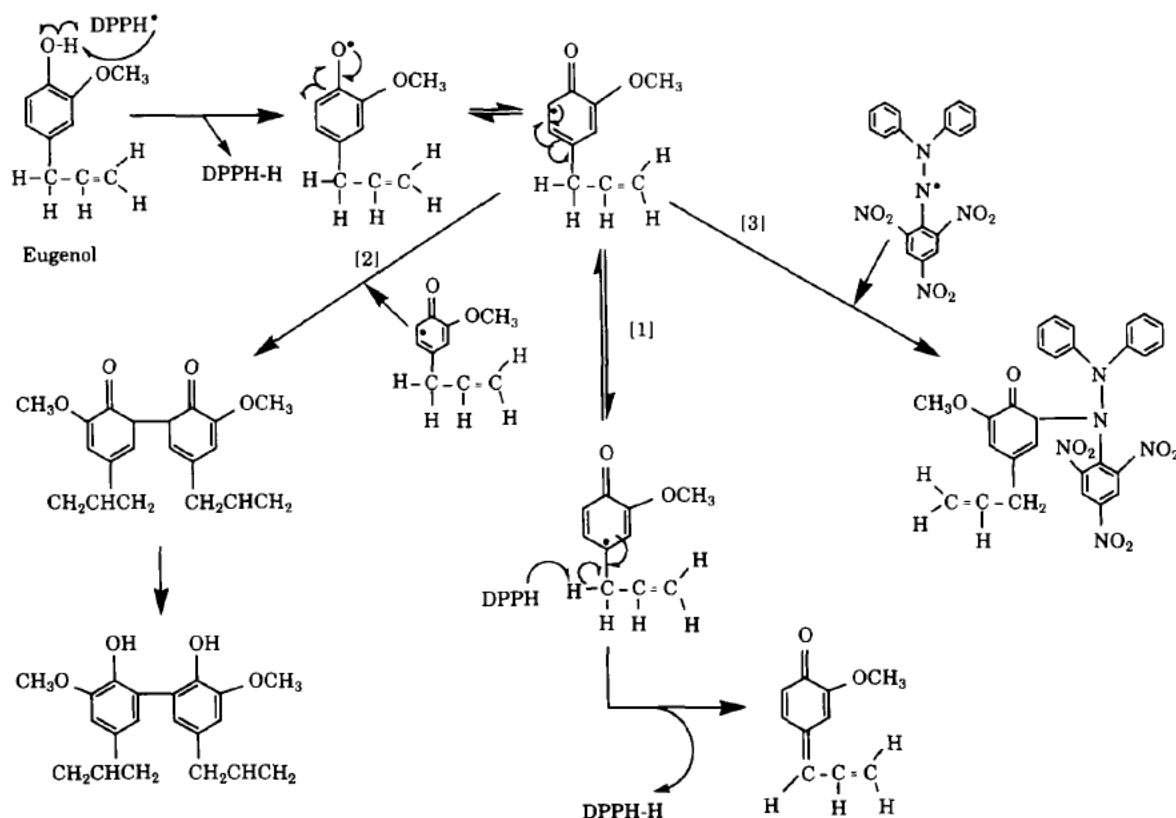


Figura 27. Proposta de mecanismos de reação do DPPH• com o eugenol. [1] – doação do segundo hidrogênio; [2] – dimerização; [3] – complexação.
 Fonte: BRAND-WILLIAMS, CUVELIER E BERSET, 1995.

A atividade antioxidante é fortemente relacionada aos compostos fenólicos presentes nas matrizes vegetais. No café esses compostos são encontrados em grande quantidade. O ensaio para a determinação de fenóis totais emprega o reagente de Folin-Ciocalteu, que consiste na mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungstíco, na qual o molibdênio se encontra no estado de oxidação (VI) (cor amarela no complexo $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); porém, em presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados complexos molibdênio-tungstênio azuis $[(\text{PMoW}_{11}\text{O}_4)^4]$, nos quais a média do estado de oxidação dos metais está entre 5 (V) e 6 (VI) e cuja coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras que, não necessariamente, precisam ter natureza fenólica. A Figura 28 mostra a desprotonação dos compostos em meio básico, gerando os ânions fenolatos. A partir daí, ocorre uma reação de oxirredução entre o ânion fenolato e o

reagente de Folin, na qual, segundo Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999), o molibdênio, componente do reagente de Folin, sofre redução e o meio reacional muda de coloração amarela para azul. (OLIVEIRA et al, 2009a).

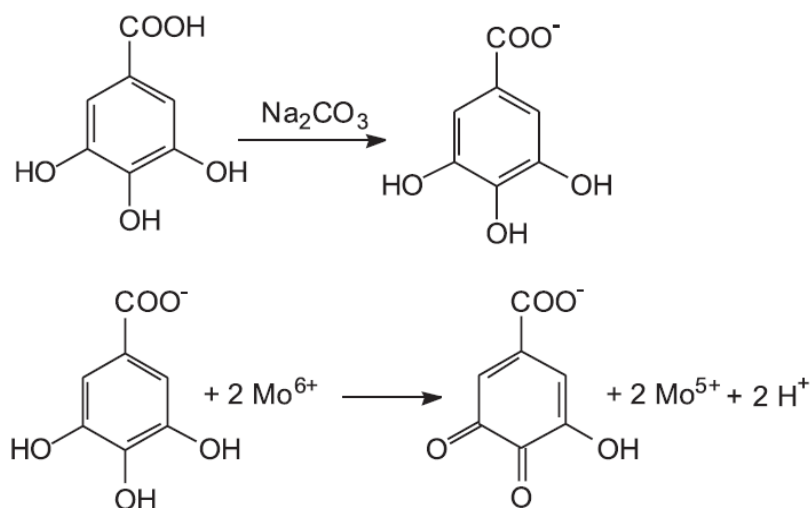


Figura 28. Reação do ácido gálico com o molibdênio, componente do reagente Folin-Ciocalteu. (SINGLETON, ROSSI, 1965; OLIVEIRA et al, 2009a).

As proantocianidinas (taninos condensados) são polímeros constituídos por duas ou mais unidades de flavan-3-óis (Figura 29). Os flavan-3-óis existem na natureza hidroxilados nas posições 5 e 7 do anel A e variam na estereoquímica do carbono 3 do anel C e no grau de hidroxilação do anel B. Os compostos mais simples da família dos flavanóis são as catequinas e as galocatequinas. As estruturas poliméricas de flavan-3-óis (proantocianidinas) dividem-se em dois grupos: as procianidinas, derivadas de catequina e epicatequina e as prodelfinidinas, derivadas de galocatequina e epigalocatequina. Os nomes procianidinas e prodelfinidinas resultam do fato destes compostos por hidrólise ácida originarem respectivamente a cianidina e a delfinidina (GONÇALVES, 2007).

O ensaio de proantocianidinas é amplamente utilizado na determinação quantitativa de taninos condensados em extratos vegetais e se baseia na reação da vanilina com o anel A, substituído na posição meta de um flavanol, que leva à formação de um grupo cromóforo que absorve na faixa em torno de 500 nm (MORAIS et al, 2009). A Figura 29 mostra a reação da

vanilina com um resíduo de uma proantocianidina. Uma das vantagens de se usar este método é que o padrão de substituição do anel B não interfere nesta análise.

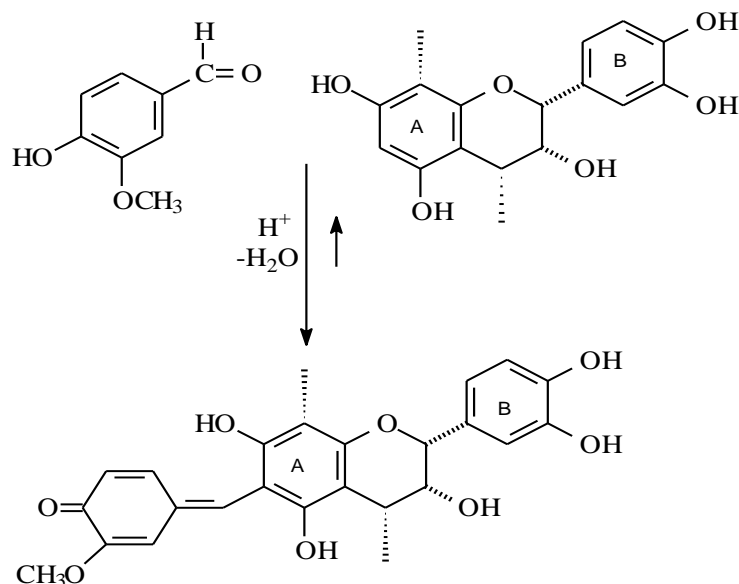


Figura 29. Reação da vanilina com o anel A da proantocianidina (MORAIS et. al., 2009).

Os polissacarídeos são os principais constituintes do café verde (TARZIA, 2010). O café pode conter até 60% de carboidratos. Uma quantidade bastante relevante, porém esses açúcares encontrados no café não são calóricos, como a galactose, a manose e a arabinose. Eles dão um toque levemente adocicado ao café. Boa parte destes açúcares espalha-se no café na forma de cadeias longas, os polissacarídeos – galactomananas, arabinogalactanas – que não são aproveitados pelo sistema digestivo, mas que ajudam a reduzir a absorção de colesterol.

3.9. Métodos analíticos utilizados na análise bebida do café.

Os dois principais métodos analíticos utilizados nas análises da composição química da bebida do café são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (CLAE-EM).

A cromatografia líquida de alta eficiência tem possibilitado a separação de misturas complexas com alto grau de resolução e o acompanhamento dos espectros de ultravioleta (UV) das substâncias. Nas análises de café, esta é uma técnica imprescindível para a

determinação de compostos como cafeína, ácidos clorogênicos, entre outros presentes na bebida (MONTEIRO, TRUGO, 2005; MORAIS et al, 2009; DUARTE, PEREIRA, FARAH, 2010; ABRAHÃO et al, 2010).

A espectrometria de massas com ionização por “electrospray” (IES-EM) tem se difundido às mais diversas áreas da ciência, por exemplo, síntese orgânica, análise ambiental, química de alimentos, produtos naturais, entre outra, seja para a simples determinação do peso molecular e quantificação de uma substância ou mesmo em estudos de determinação estrutural (CROTTI et al, 2006).

É uma nova e potencial técnica que emprega a preparação de pequenas quantidades de amostra e dá informações sobre a composição imediata de compostos ESI-ionizáveis. Ele tem sido muito eficiente para o “fingerprinting” de misturas complexas como a de extratos de soja, chá, especiarias, óleos vegetais, e, mais recentemente, foi aplicado para investigar as diferenças entre os defeitos verdes dos cafés Arábica e Robusta. (CROTTI et al, 2006).

Durante a ionização por “electrospray”, três tipos de íons podem ser gerados: íons moleculares (M^+ ou M^-), moléculas protonadas ($[M+H]^+$) ou desprotonadas ($[M-H]^-$) e, coordenação com cátions ($[M+Na]^+$, $[M+K]^+$, etc.) ou ânions ($[M+Cl]^-$, etc.). A ionização da grande maioria das substâncias orgânicas que apresentam potenciais redox não muito baixos (considerando sua oxidação) e/ou que não apresentem sistemas com alta densidade eletrônica (sistemas π policonjugados) geralmente ocorre através de reações ácido-base e/ou coordenação com íons metálicos, principalmente Na^+ e K^+ . Portanto, a maioria dos íons gerados por IES-EM são moléculas protonadas ou desprotonadas e/ou cationizadas ou anionizadas. Embora a protonação e a desprotonação de uma substância sejam processos que ocorrem simultaneamente dentro do capilar, a extensão dos mesmos depende, dentre outros parâmetros, da estrutura da substância e do solvente. Substâncias que apresentam grupamentos básicos, principalmente aminas, amidas e ésteres, normalmente são analisadas

no modo positivo, dada a relativa facilidade com que as mesmas são protonadas. Por outro lado, substâncias contendo funções ácidas, tais como ácidos carboxílicos e fenóis, são mais facilmente desprotonadas e, conseqüentemente, são analisadas no modo negativo (AMORIM et al, 2009).

Diversos estudos (GINZ e ENGELHARDT, 2001; CLIFFORD et al, 2006; MENDONÇA et al, 2008; MENDONÇA et al, 2009; PERRONE, DONANGELO e FARAH, 2008a; PERRONE et al, 2008b; BANDEIRA, 2010, GARRETT et al, 2011) vem utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas para elucidar a composição química da bebida do café.

4. Parte Experimental

4.1. Materiais e reagentes

4.1.1. Amostras

As amostras de cafés das cultivares: catuaí amarelo, mundo novo e topázio do Sul de Minas foram cedidas pela Fazenda Experimental de três Pontas – EPAMIG; acaiá e catuaí amarelo do Cerrado Mineiro foram fornecidos pela Fazenda Rondini em Araguari-MG e o café conilon pela Cooperativa Agrária dos Cafeicultores de São Gabriel Ltda., no Espírito Santo. A Tabela 8 apresenta as características das amostras.

Tabela 8. Características das amostras.

Amostras	CERRADO		SUL DE MINAS			ESPÍRITO SANTO
	Acaiá	C. Amarelo	C. Amarelo	M. Novo	Topázio	Conilon
Espaçamento	3,80x70 cm	3,80x70 cm	3,80x70 cm	3,80x70 cm	3,80x70 cm	3,80x70 cm
Idade	5 anos	5 anos	5 anos	5 anos	5 anos	5 anos
Safra	2007/2008	2008	2007/2008	2008	2007/2008	2007/2008
Colheita	No pano	No pano	No pano	No pano	No pano	No pano
Frutos Verdes	6%	6%	6%	6%	6%	6%
Peneira	Bica	Bica	Bica	Bica	Bica	Bica
Secagem	11%	11%	11,5%	11,5%	11,5%	11%

4.1.2. Torra para seleção

As torras foram realizadas no IQUFU. Foram feitas três variações do padrão de torra (clara, média e escura) totalizando-se 18 amostras relativas às seis amostras de cafés crus. O padrão de cor da torra foi determinado por avaliação visual e disco de AGTROM (#65 – clara, #55 – média, #35 – escura). A torra dos grãos foi realizada em um microtorrador elétrico de bancada, marca Pinhalense modelo TC-0, à temperatura de 190 ± 10 °C. Os pontos de torra clara, média e escura foram atingidos em aproximadamente $7,5 \pm 1,0$; $9,5 \pm 1,0$ e $13,0 \pm 1,0$ min, respectivamente. As amostras foram moídas em moedor elétrico e peneiradas com peneira de malha de 0,710 mm (24 mesh), acondicionadas em sacos plásticos e mantidas refrigeradas em aproximadamente -18 ± 3 °C até o momento da análise.

A coloração para as torras obtidas em todas as amostras seguiu o padrão apresentado na Figura 30, estando de acordo com a classificação usada na indústria, seguindo o disco da AGTROM.



Figura 30. Coloração característica, utilizada para as amostras de café arábica e conilon, para as torras clara, média e escura, respectivamente.

4.1. 3. Soluções

- ✓ Os solventes químicos usados foram de grau analítico ou espectroscópico (Vetec).
- ✓ Foram utilizados os padrões das seguintes marcas:

Trigonelina (cloridrato de trigonelina): SIGMA

Ácido 5-cafeoilquínico (Ácido Clorogênico): MERCK

Ácido nicotínico: ACROS Organics.

Ácido Cafêico: SIGMA.

Cafeína: ACROS Organics.

✓ Solução de carbonato de sódio 7,5%: Foram dissolvidos 18,75 g de carbonato de sódio em 100,0 mL de água destilada. Esse volume foi transferido para um balão volumétrico de 250,0 mL, e o volume completado com água destilada.

✓ Solução de vanilina 0,01 g mL⁻¹, em ácido sulfúrico 70% (v v⁻¹): A solução de ácido sulfúrico foi preparada em um balão volumétrico de 50,0 mL, com 35,0 mL do ácido e 15 mL de água. Em seguida foram adicionados 0,5 g de vanilina a um balão volumétrico de 50,0 mL. O balão foi completado com a solução de ácido sulfúrico 70%, recém-preparada.

✓ Solução de catequina $50 \mu\text{g mL}^{-1}$: Foram dissolvidos, em um balão volumétrico de 250,0 mL, 0,0125 g de catequina. O volume foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40, 30, 20, 10 e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

✓ Solução de ácido gálico $50 \mu\text{g mL}^{-1}$: Foram dissolvidos, em um balão volumétrico de 250,0 mL, 0,0125 g de ácido gálico. O volume foi completado com água destilada. A partir dessa solução foram feitas diluições para as concentrações de 40, 30, 20, 10 e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

✓ Solução do reativo de Folin-Ciocalteu 10%: Em um balão volumétrico de 100,0 mL, adicionou-se 10,0 mL do reativo de Folin e completou-se o volume com água destilada.

✓ Solução de DPPH. $50 \mu\text{g mL}^{-1}$: 0,005 g de DPPH foram pesados e transferidos para um balão volumétrico de 100,0 mL. O volume foi completado com metanol.

✓ Solução de fosfato pH = 4: Foi preparada uma solução de fosfato diácido de potássio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando 2,721 g de fosfato diácido de potássio em um balão volumétrico de 100,0 mL. Completou-se o volume com água deionizada. A partir dessa solução retirou-se uma alíquota de 5,0 mL que foi transferida para outro balão volumétrico de 100,0mL, completando-se o volume com água deionizada.

✓ Solução de ácido sulfúrico 72%: Em um balão volumétrico de 250,0 mL, foram adicionados 180 mL do ácido e 70 mL de água destilada.

4.1.4. Instrumentação

- ✓ Balança analítica da marca Ohaus-Marte modelo AS 120, de precisão $\pm 0,1 \text{ mg}$;
- ✓ Espectrofotômetro UV da marca Hitachi, série 2000.
- ✓ Potenciômetro da marca Analion, modelo PM 608, com eletrodo combinado de vidro, calomelano;
- ✓ Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE foi realizada em um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo SCL-10A VP equipado com detector SPD-M10A VP do

tipo “diode-array”. Este aparelho possui um sistema de bombeamento quaternário LC-10AD VP e uma estação de tratamento de dados. Foi usada uma coluna de fase reversa da marca Shimadzu modelo CLC-ODS (M), empacotada com grupo octadesil com as dimensões de d.i. de 4,6 mm X 25 cm com empacotamento de sílica quimicamente modificada (grupos octadesil) com tamanho das partículas de 5 micrometros e com poros de 100 Angstroms de diâmetro.

✓ A CLAE-EM foi realizada utilizando um sistema de Prominence Shimadzu equipado com um sistema binário de alta pressão de entrega solvente (LC-20AD), um amostrador automático SIL 20AC e uma matriz de diodos SPD-M20A UV/VIS detector (DAD). O volume da injeção foi de 5 µL de solução, e a separação cromatográfica foi realizada numa coluna de KINETEX C18 (2,6 µm x 50 x 2,1 mm), mantido a 45 ° C.

✓ Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – CG-EM, foi feita num aparelho da marca Shimadzu, modelo GC17A/QP5000. Foi usada uma coluna capilar DB5 de 30 m, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de filme.

4.2. Metodologia

Os ensaios químicos foram realizados no laboratório de Química dos Produtos Naturais da Universidade Federal de Uberlândia - UFU. As análises de Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

4.2.1. Análise sensorial

A avaliação sensorial foi realizada no Centro de Excelência do Café (CEC) em Patrocínio – MG, em 2009, de acordo com o protocolo para análise sensorial de café *Metodologia SCAA* (SCAA, 2009a; SCAA, 2009b). As amostras foram torradas dentro de um

prazo máximo de 24 horas antes da degustação, com intensidade média-clara (Agtron #65) e foram moídas imediatamente antes da degustação. Foram preparadas cinco xícaras para cada amostra, o que permite avaliar a sua uniformidade. A água usada na infusão estava no início da fervura, sendo vertida diretamente sobre os grãos moídos, preenchendo a xícara até a borda. Após a hidratação, as amostras permanecem em repouso por 3 a 5 minutos. A avaliação da fragrância/aroma foi feita na quebra da crosta. À medida que a amostra é resfriada, são avaliados os atributos sabor, finalização, acidez, corpo, balanço, doçura, uniformidade e xícara limpa.

4.2.2. Quantificação dos componentes solúveis em água quente (Sólidos solúveis e insolúveis)

Em um filtro de papel qualitativo previamente tarado imerso em um funil de vidro foram colocados cerca de 10,00 g de café moído. Em seguida, a amostra foi lavada com 100,0 mL de água a 96 °C. O filtrado foi secado por 6 h à temperatura de 105 °C. A parte solúvel foi obtida pela diferença de massa. A parte insolúvel, pela diferença entre 10,00 g – parte solúvel.

4.2.3. Determinação eletrométrica do pH do extrato.

Em um erlenmeyer de 250,00 mL pesaram-se 5,00 g da amostra e adicionaram-se 50,00 mL de água a 25°C, recentemente fervida. O conteúdo do frasco foi agitado até que as partículas fiquem uniformemente suspensas. O frasco foi agitado, ocasionalmente, por mais 30 minutos. Após este tempo, a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos. O líquido sobrenadante foi decantado para um frasco seco e o pH determinado por meio de um peagâmetro. Para a determinação do pH após fervura a 96 °C, foi usada nova amostra de café fervida por 1 minuto a esta temperatura e deixada esfriar.

4.2.4. Determinação de hidroxilas ácidas

O teor de hidroxilas ácidas (fenólicas e carboxílicas) é determinado por titulação condutivimétrica (SARKANEN, SCHUERCH, 1955; ZAKIS, 1994).

As amostras de café torrado e moído (100,0 mg) foram solubilizadas em 30,00 mL de água. Em seguida a solução a ser titulada foi filtrada e colocada em um balão de 3 bocas, numa das quais foi introduzido o eletrodo do condutivímetro. Ao balão, foram conectados, uma bureta e um condutor de corrente de nitrogênio, para manter o ambiente inerte.

Anotou-se o valor inicial indicado no condutivímetro e, após a adição de cada gota de NaOH ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), foram registrados os novos valores das condutâncias obtidas. Antes de cada leitura, a solução foi devidamente agitada e esperou-se estabilizar. Os valores de hidroxilas fenólicas e carboxílicas foram determinados, respectivamente pelas equações 1 e 2.

$$OH_{\text{fenólicas}} (\%) = \frac{M \times V \times 1700}{m} \quad (\text{equação 1})$$

$$OH_{\text{carboxílicas}} (\%) = \frac{M \times V \times 4500}{m} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

M = concentração da solução de NaOH

V = volume da solução de NaOH gasto

m = massa em mg, da amostra utilizada

4.2.5. Ensaios espectrofotométricos

4.2.5.1. Obtenção dos extrativos polifenólicos (*Obtenção do extrato metanólico*)

Cerca de 1,000 g de café torrado foi colocado em um béquer com 30,00 mL da mistura metanol:água (8:2, v/v). A mistura foi deixada por 24 horas à temperatura ambiente, com agitação e no escuro. A mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo nº 4 e deste filtrado retirou-se uma alíquota de 1,00 mL para o cálculo de rendimento dos sólidos do item anterior.

O restante do filtrado obtido foi evaporado a uma temperatura menor que 40 °C para eliminar o metanol, resultando o extrato bruto (EB). Os teores de fenóis totais e proantocianidinas foram determinados a partir deste extrato (HAGERMAN, 2002).

4.2.5.2. Determinação do teor de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu

Retirou-se 0,10 mL do extrato bruto (EB) e diluindo com metanol até o volume de 50,00 mL. Retirou-se desta solução, uma alíquota de 0,50 mL que foi transferida para um tubo de ensaio. Adicionou-se 2,50 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,00 mL de uma solução recém-preparada de carbonato de sódio a 7,5%. Esta mistura foi mantida em um banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos, sendo depois resfriada até a temperatura ambiente. A absorvância foi registrada, utilizando espectrofotômetro de UV/VIS Hitachi 2000, a 760 nm contra um branco contendo os reagentes e água no lugar da amostra. A curva de calibração foi feita com soluções aquosas de ácido gálico nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As soluções para construções das retas passaram pelas mesmas condições das amostras. As leituras foram feitas contra um branco. Os resultados estão expressos em equivalentes de ácido gálico (HAGERMAN, 2002).

4.2.5.3. Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina

Retirou-se 0,10 mL do extrato bruto e diluindo com água até o volume de 10,00 mL. Em um tubo de ensaio, colocou-se 1,00 mL do extrato diluído e adicionou-se 2,00 mL de uma solução recém-preparada de vanilina em ácido sulfúrico 70% na concentração de 10,00 g L^{-1} . A solução resultante foi aquecida em banho de água a 50 °C por 15 minutos. Registrou-se absorvância a 500 nm. Juntamente com os extratos, foi preparada uma curva de calibração com catequina (10, 15, 20, 25, 35 e 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Tanto as amostras quanto os padrões da

curva de calibração passaram pelo mesmo tratamento. A leitura foi feita contra um branco. Os resultados foram expressos em equivalentes de catequina (HAGERMAN, 2002).

4.2.5.4. Atividade Antioxidante e cálculo da concentração efetiva média (CE₅₀)

A atividade antioxidante foi determinada, através do radical livre estável 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH•) seguindo o método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) e modificado por Yildirim, Mavi e Kara (2001). O pó dos cafés foram submetidos à extração com água destilada (cerca de 1,000 g em 10,00 mL por 15 min a 100°C). A solução obtida foi filtrada e teve seu volume ajustado para o volume final de 50,00 mL. Para quantificação dos extrativos solúveis 1,00 mL deste extrato foi recolhido e secado num frasco tarado de 5,00 mL a 105 °C, durante 6 horas, resfriado à temperatura ambiente e pesado. O filtrado (solução 100%) foi submetido a 4 diluições sucessivas (75%, 50%, 25%, 10%) como mostra a tabela (Tabela 9). Para cada solução, foi tomada uma amostra de 0,10 mL e adicionado 3,90 mL de solução de DPPH• de concentração aproximada de 40,00 µg mL⁻¹ em metanol. Também, foi feito um branco nas mesmas condições, mas sem o DPPH•. Após a adição do radical DPPH•, as soluções foram deixadas em repouso e suas absorvâncias registradas no comprimento de onda de 517 nm durante uma hora, em intervalos de cinco minutos entre cada leitura. A porcentagem de DPPH-H que reagiu (atividade antioxidante) foi calculada pela equação 3.

$$DPPH_{reagido} (\%) = \frac{AbvC - (AbvA - AbvB)}{AbvC} \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

AbvC, AbvB e AbvA correspondem às absorvâncias do controle, branco e amostra, respectivamente.

Tabela 9 - Diluições feitas a partir da solução-amostra testada para madeira e casca de amoreira.

Concentração da solução testada	V _{EXTRATO} (mL)	V _{METANOL} (mL)
100%	1,00	-
83%	1,00	0,20
66%	1,00	0,50
49%	1,00	1,00
32%	1,00	2,20
15%	1,00	5,70

Cálculo do CE₅₀ (quantidade de antioxidante necessário para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] para 50%). Primeiramente fez-se uma curva analítica de calibração para o radical DPPH[•] em diferentes concentrações. Em seguida, calcularam-se as porcentagens de DPPH remanescentes (CE₅₀), ou seja, a quantidade de DPPH[•] que não reagiu com os antioxidantes através da equação 4:

$$CE_{50} = \frac{[DPPH]_t}{[DPPH]_{t_0}} \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

t = tempo onde absorvância do DPPH estável

t₀ = é o tempo zero.

A concentração efetiva média (CE₅₀), que representa a concentração de amostra necessária para sequestrar 50% dos radicais de DPPH, foi calculada plotando-se a porcentagem de DPPH-H versus as concentrações dos extratos de cada amostra (ARGOLO et al, 2004).

4.2.6. Determinação de sólidos solúveis e insolúveis em ácido sulfúrico 72%

O teor de polissacarídeos foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Browning (1967).

Cerca de 1,00 g das amostras são reagidas com 15,00 mL de ácido sulfúrico 72%, à temperatura ambiente, por 2 h, com agitação ocasional. Em seguida a mistura é diluída num balão de destilação de 1,00 L com 560,00 mL de água e refluxada durante 4 h. A mistura é filtrada, o resíduo lavado com água quente e secado a 105 °C por 6 h. Por diferença de massa, quantificou-se os sólidos solúveis e insolúveis.

4.2.7. Determinação simultânea de trigonelina, ácido clorogênico, ácido nicotínico, ácido cafêico e cafeína por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Os compostos bioativos (trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido cafêico e cafeína) são determinados simultaneamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CASAL, OLIVEIRA, FERREIRA, 1998). Cerca de 2,00 g de cada amostra livre de umidade foi submetida a uma extração com 20,00 mL de água em ebulição por 5 min com agitador magnético. O extrato foi transferido para um balão volumétrico de 100,00 mL e diluído para o volume marcado. Uma alíquota do balão foi filtrada através de um filtro de ponta de seringa de porosidade de 0,45 µm e utilizado nas análises cromatográficas. O volume injetado (loop) foi de 20,00 µL. Usou-se um sistema de solventes com gradiente de tampão de fosfato (A) preparado com 5% de solução de fosfato diácido de potássio 0,20 mol dm⁻³ e metanol (B).

Foram feitas curvas de calibração para os padrões utilizados. A leitura da absorvância é feita em: 213 nm para trigonelina, 323 nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafêico e 269 nm para cafeína, sendo as absorvâncias máximas de cada composto registradas no aparelho. Na Tabela 10 são apresentadas as condições em que foram realizadas as análises por CLAE.

Tabela10. Condições da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Tempo em minutos	% de solução de fosfato diácido de potássio	% de metanol
0	93	7
4	91	9
6	75	25
13	71	29
21	50	50
26	93	7

4.2.8. Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução

Para a preparação da bebida foram colocados 5,4 g de café em um filtro (Melitta nº 4,) e percolados com 0,100 L de água em ponto de fervura. A infusão de café obtida foi imediatamente arrefecida até à temperatura ambiente num banho de gelo. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico, e o volume foi completado até 0,10 L com água ultrapura. Uma alíquota foi filtrada em filtro de ponta de seringa de porosidade de 0,45 µm e 5 uL foram imediatamente injetados no CLAE-EM.

O fluxo foi de 0,13 mL min⁻¹, utilizando-se água (acidificada a 0,3%, v/v, com ácido fórmico, fase móvel A) e metanol (fase móvel B). A separação cromatográfica foi efetuada utilizando um método de gradiente de acordo com as condições apresentadas na Tabela11.

Os espectros de UV/Vis foram obtidos de 190 a 800 nm a 1,2 nm e largura da fenda 40 °C temperatura microcélula. A detecção de espectrometria de massa foi realizada em um Shimadzu LC-IT-TOF, um conjunto de quadrupolo íon trap (TI) e tempo de voo (TOF) espectrômetro de massa sequencial trabalhando em alta resolução 10,000 10% FW e precisão massa elevada (<5 ppm) nas seguintes condições: ionização ESI a +4,5 e -3,5 KV e nebulizador de gás em 1,5 L min⁻¹; a curva dessorção de interface de linha (CDL) a 200 ° C e gás de secagem a 100 KPa, e uma acumulação de íons no tempo de 10 octapole ms. O

cromatograma de íons totais (TIC) foi obtido em um segmento que continha dois eventos, um modo de verificação (scan) positivo (53 a 1000 m / z) e outro negativo (50 a 1000 m / z).

Tabela 11. Condições da CLAE-EM

Tempo em minutos	% água (acidificada a 0,3%, v/v, com ácido fórmico, fase móvel A)	% de metanol (fase móvel B)
0	85	15
10	72	28
15	70	30
18	0	100
20	0	100
25	85	15
35	85	15

4.2.9. Extração de voláteis por destilação e extração simultânea em contra corrente com diclorometano (Clevenger Modificado).

Foram colocados 5,00 g da amostra de café torrado e moído no balão A, contendo 20,00 mL de água destilada. No balão B, foi colocado 1,00 mL de diclorometano. Em ambos foram colocadas pedras de ebulição. Antes de iniciar a ebulição, 1,50 mL de diclorometano e 1,50 mL de água destilada foram introduzidos na coluna C para ocorrer a troca de componentes no sistema de fases aquosa e orgânica (GODEFROOT, SANDRA, VERZELE, 1981). O sistema foi aquecido por 1 hora e 30 minutos. O óleo obtido foi concentrado e injetado no CG-EM. A Figura 31 apresenta o aparelho de Clevenger modificado.

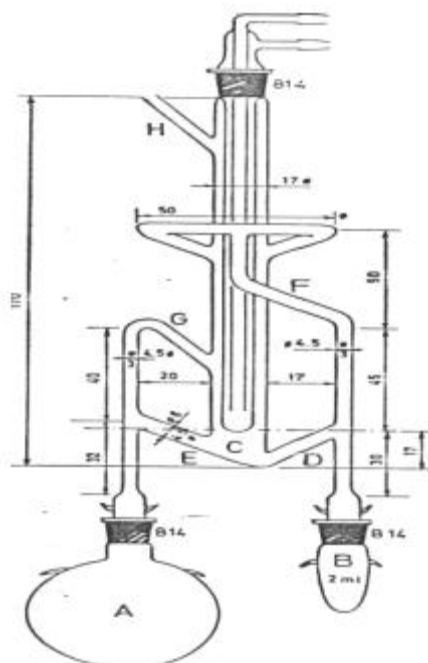


Figura 31. Aparelho de Clevenger Modificado. (NASCIMENTO, 2006)

4.2.10. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Os compostos voláteis extraídos por destilação e extração simultânea foram analisados por CG-EM programa de temperatura utilizado nas análises foi de 60 °C - 240 °C (3 °C min⁻¹), 240 °C (20 min). A energia de impacto foi de 70 eV e são captados os fragmentos de 40 a 650 u. Um microlitro (µL) de amostra, dissolvido em diclorometano, foi injetado. A identificação dos compostos foi feita por meio das bibliotecas de espectros de massas da Wiley (140, 229 e 275) e por índices de Kovat (ADAMS, 2001). A quantificação foi baseada na área dos picos dos cromatogramas TIC.

4.2.11. Análises estatísticas

Todas as determinações foram feitas em triplicatas e os resultados corresponderão à média ± o desvio padrão. As médias serão analisadas estatisticamente pelo procedimento ANOVA One Way e comparações múltiplas pelo teste de Tukey ao nível de significância de

5%, utilizando o programa SISVAR (FERREIRA, 2008). O modelo estatístico utilizado é apresentado na equação 5.

$$Y_{ijk} = \mu + V_i + T_j + VT_{ij} + e_{ijk} \quad (\text{equação 5})$$

μ = constante;

V_i = efeito da cultivar i ; $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$;

T_j = efeito da torra j ; $j = 1, 2, 3$;

VT_{ij} = efeito associado da interação cultivar-torra;

e_{ijk} = erro associado a parcela que receber a cultivar i , na torra j , repetição k (1, 2, 3)

5. Resultados e Discussões

5.1. Análise sensorial

A Tabela 12 apresenta os atributos avaliados para as amostras de cafés arábica. Na avaliação global, das amostras analisadas nesse estudo, apenas a amostra catuaí amarelo do Cerrado recebeu nota 72, e foi classificada como bebida dura. As demais amostras de café arábica receberam notas entre 75 e 80, sendo classificadas como cafés comerciais finos, bebida apenas mole. O café conilon não foi submetido à análise sensorial, pois não é comercializado no Brasil na forma pura.

Tabela 12 – Atributos avaliados para as amostras de café.

CARACTERÍSTICAS	AMOSTRAS					
	CERRADO			SUL DE MINAS		
	Acaiá	Catuaí Amarelo	Catuaí Amarelo	Mundo Novo	Topázio	Padrão
Fragrância/ Aroma	6,5	6	7,5	7,25	7,25	7,8
Uniformidade	10	10	10	10	10	10
Xícara Limpa	10	10	10	10	10	10
Doçura	10	10	10	10	10	10
Sabor	7	6	7,5	7,25	6,5	7,5
Acidez	7	6	7,25	6	6	7,25
Corpo	7	6	7,25	7	7	7,5
Finalização	6,25	6	6,5	6,5	6	7
Balanço	6,75	6	7	6,5	6,5	7,25
Conceito Final	6,75	6	6,75	6	6,5	7,25
Total	77,25	72	79,75	76,5	75,75	80,25

Classificação: ≤ 75 : bebida dura; ≥ 80 : mole; entre 75 e 80: apenas mole.

5.2. Análises Químicas

5.2.1. Quantificação dos componentes solúveis em água quente

Os cafés apresentaram uma grande quantidade de sólidos solúveis em água, a qual variou de aproximadamente 11 a 30 % da massa total de café torrado e moído.

Pelos dados apresentados nas Tabelas 13 e 14 verifica-se que não houve variação significativa dos teores de sólidos solúveis ou insolúveis com a alteração da intensidade da torra.

Tabela 13. Teor de sólidos solúveis em água (g g^{-1} de café)

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	0,1240 ^{Aa}	0,1197 ^{Aa}	0,1020 ^{Aa}
	Catuaí Amarelo	0,1153 ^{Aa}	0,1210 ^{Aa}	0,1100 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	0,1213 ^{Aa}	0,1097 ^{Aa}	0,1117 ^{Aa}
	Mundo novo	0,2097 ^{Ba}	0,1933 ^{Ba}	0,2100 ^{Ba}
	Topázio	0,2037 ^{Bb}	0,1100 ^{Aa}	0,1210 ^{Aa}
Espírito Santo	Conilon	0,2913 ^{Ca}	0,3043 ^{Ca}	0,2913 ^{Ca}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Tabela 14. Teor de sólidos insolúveis em água (g g^{-1} de café).

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	0,8760 ^{Ca}	0,8803 ^{Ca}	0,8980 ^{Ca}
	Catuaí Amarelo	0,8847 ^{Ca}	0,8790 ^{Ca}	0,8900 ^{Ca}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	0,8787 ^{Ca}	0,8903 ^{Ca}	0,8883 ^{Ca}
	Mundo novo	0,7903 ^{Ba}	0,8067 ^{Ba}	0,7900 ^{Ba}
	Topázio	0,7963 ^{Ba}	0,8900 ^{Cb}	0,8790 ^{Cb}
Espírito Santo	Conilon	0,7087 ^{Aa}	0,6957 ^{Aa}	0,7087 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Das amostras de cafés arábicas, a cultivar mundo novo apresentou o maior teor de sólidos solúveis, para as três torras analisadas. Não foi observada uma correlação entre o grau de torra do café e o teor de sólidos solúveis. Considerando-se todas as amostras de café arábica utilizadas nesse trabalho, o teor de sólidos solúveis encontrado variou de 11,53% a 20,97% para a torra clara (TC), 10,97% a 19,33% para a torra média (TM) e de 10,20% a 21,00% para a torra escura (TE), respectivamente. Bicho et al (2011) encontraram valores de 20,97% (TC), 11,00% (TM) e 11,00% (TE). Não houve diferenciação entre as cultivares catuaí amarelo das regiões do Cerrado Mineiro e do Sul de Minas.

O café conilon apresentou maior teor de sólidos solúveis, com destaque para a torra média, quando comparado com as amostras de café arábica. Nascimento et al, 2007, determinaram os teores de sólidos solúveis e insolúveis para o café conilon, relatando valores de 28 a 31% de sólidos solúveis. Bicho et al (2011) encontraram valores de 29,13% (TC), 30,43% (TM) e 29,13% (TE). Esses dados corroboram os valores encontrados neste trabalho de 26,99% (TC), 28,66% (TM) e 31,41% (TE) para a cultivar conilon. A maior quantidade de sólidos solúveis no café conilon pode estar relacionada com a composição química desta espécie como se verá mais adiante. E por isso ele é usado na formulação de cafés solúveis e em blends de cafés comerciais, para dar corpo à bebida.

5.2.2. Determinação eletrométrica do pH do extrato.

A acidez do café está relacionada à formação de ácidos durante o processo de torrefação, pela degradação de glucídios e lipídios, degradação térmica de ésteres, auto-oxidação de aldeídos e cetonas, descarboxilação dos ácidos clorogênicos em ácido quínico e cafeoilquínico, etc. (DE MARIA, TRUGO, MOREIRA, 1999; MORAIS, 2007a.; MORAIS, 2007b).

Os valores de pH encontrados para as bebidas de café estão registrados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Valores de pH para cafés em água a 25°C.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	5,5867 ^{Cb}	5,5033 ^{Aa}	6,3500 ^{Bc}
	Catuaí Amarelo	5,6200 ^{Ca}	5,5900 ^{Ba}	6,2767 ^{Ab}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	5,3333 ^{Aa}	5,6500 ^{Cb}	6,5567 ^{Cc}
	Mundo novo	5,4733 ^{Ba}	5,7600 ^{Db}	6,4033 ^{Bc}
	Topázio	5,8233 ^{Db}	5,4567 ^{Aa}	6,3600 ^{Bc}
Espírito Santo	Conilon	5,8667 ^{Da}	5,9867 ^{Eb}	6,6767 ^{Dc}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância,
Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância,

Tabela 16. Valores de pH para cafés em água (25 °C) após fervura a 96 °C.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	5,7200 ^{Cb}	5,6533 ^{Ba}	6,3633 ^{Bc}
	Catuaí Amarelo	5,7333 ^{Cb}	5,6867 ^{BCa}	6,3067 ^{Ac}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	5,4167 ^{Aa}	5,7333 ^{Cb}	6,5133 ^{Cc}
	Mundo novo	5,6067 ^{Ba}	5,8567 ^{Db}	6,5267 ^{Cc}
	Topázio	5,8567 ^{Db}	5,5667 ^{Aa}	6,3233 ^{Abc}
Espírito Santo	Conilon	5,9200 ^{Ea}	6,0300 ^{Eb}	6,6233 ^{Dc}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.
Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

A variação a 25°C para a torra clara é de 5,303 a 5,873, para a torra média de 5,990 a 5,457 e para a torra escura de 6,277 a 6,680. A variação após a fervura a 96°C para a torra clara é de 5,420 a 5,920, para a torra média 5,567 a 6,033 e para a torra escura de 6,617 a

6,530. A variação observada da torra clara para a média não foi regular para as cultivares estudadas, tanto a 25°C quanto a 96°C, em alguns casos o pH aumenta, noutros ele diminui. Nota-se que a torra escura apresenta os valores mais elevados de pH, aproximando-se da neutralidade o que pode indicar que o atributo acidez da bebida é prejudicado quando o café é submetido a torras mais intensas. O aumento do grau de torra provoca a diminuição do teor de ácidos orgânicos, principalmente de ácidos clorogênicos na bebida, além de outros compostos que são degradados no processo.

O grau de torra afeta diretamente o sabor do café, determina como o grão foi torrado definindo os vários compostos que são extraídos durante a formação da bebida. Há três características importantes que indicam a qualidade da bebida em função do grau de torra, sendo que em torra com coloração clara, a característica predominante é a acidez, mas à medida que a torra aumenta, isto é torna-se mais escura, ocorre a carbonização de alguns componentes, portanto, acentuando o sabor de queimado e em graus intermediários o aroma e corpo são mais acentuados (MELO, 2008). Nas amostras analisadas a acidez foi maior nas torras clara e média.

Para os cafés arábica os valores encontrados neste trabalho, de maneira geral, foram de 5,33(TC), 5,45 (TM) e 6,27 (TE) e estão próximos dos relatados na literatura valores de 5,12 (TC), 5,02 (TM) e 5,45 (TE) por BICHO et al (2011), 4,72 (TC), 4,84 (TM) e 5,07 (TE) por Duarte et al (2005), 5,01 (TC), 4,91(TM) e 6,09 (TE) por Moon, Yoo, Shibamoto (2009).

Comparando-se os valores de pH obtidos para as medidas realizadas a 25 °C e após a fervura, foi observado um aumento nas torras clara e média, enquanto que na torra escura o pH de algumas bebidas aumentou e de outras diminuiu (Figura 32).

Para a bebida do café conilon os valores de pH observados foram maiores que nas amostras do café arábica, caracterizando uma bebida de menor acidez, em todas as torras. O café conilon apresenta um teor de cafeína superior ao do café arábica, o que pode explicar a

menor acidez dessa bebida. Na literatura são relatados valores de 5,32 (TC), 5,29 (TM) e 5,49 (TE) por Bicho et al (2011) e 5,23 (TC), 5,18 (TM) e 6,17 (TE) por Moon, Yoo, Shibamoto (2009), valores menores do que os encontrados na amostra de café conilon estudada que foram de 5,86 (TC), 5,98 (TM) e 6,67 (TE).

O pH determinado após a fervura foi maior para todas as amostras, exceção observada para as amostras topázio e conilon na torra escura cujos valores foram um pouco menores.

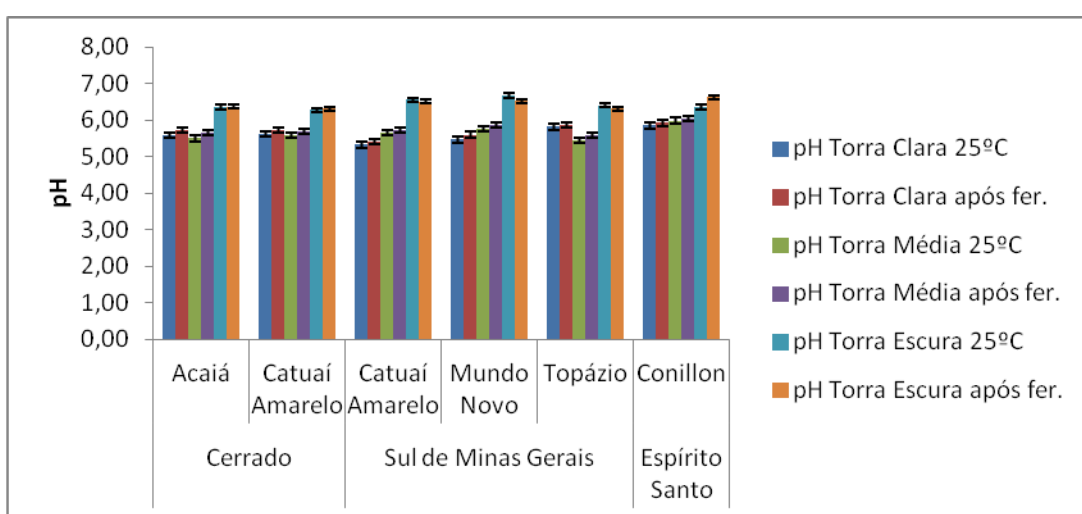


Figura 32. Gráfico comparativo dos valores de pH para as amostras de café.

5.2.3. Determinação de material solúvel e insolúvel em H₂SO₄ 72%

O teor de matéria solúvel em ácido sulfúrico é constituído fundamentalmente por polissacarídeos, mas há uma pequena parte de proteína nos extrativos (NASCIMENTO et al, 2007). Dois polissacarídeos são predominantes nos grãos de café e nos extratos: arabinogalactana e as galactomananas (OOSTERVELD et al, 2003a). Para todas as amostras analisadas, o teor de sólidos solúveis em ácido sulfúrico foi maior na torra clara, sendo reduzido com o aumento do grau de torra (Tabela 17). Isso se deve à degradação desses componentes, principalmente polissacarídeos e proteínas. Isto pode ser constatado pelo aumento de sólidos insolúveis (Tabela 18) em função da torra.

Tabela 17. Porcentagem de material solúvel em H₂SO₄ a 72%.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	84,6200 ^{BCb}	82,7433 ^{Cb}	70,7100 ^{Ba}
	Catuaí Amarelo	80,4133 ^{Ac}	73,6333 ^{Ab}	66,4367 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	83,0533 ^{ABCc}	76,2233 ^{ABb}	68,4667 ^{Aba}
	Mundo novo	81,7900 ^{ABb}	79,1467 ^{Bb}	69,3500 ^{Aba}
	Topázio	85,1367 ^{Cc}	75,5733 ^{Ab}	66,6100 ^{Aa}
Espírito Santo	Conilon	92,4367 ^{Dc}	82,8500 ^{Cb}	74,7900 ^{Ca}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Tabela 18. Porcentagem de material insolúvel em H₂SO₄ a 72%.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	15,3800 ^{BCa}	17,2567 ^{Aa}	29,2900 ^{Bb}
	Catuaí Amarelo	19,5867 ^{Da}	26,3667 ^{Cb}	32,5633 ^{Cc}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	16,9467 ^{BCDa}	23,7767 ^{BCb}	31,5333 ^{BCc}
	Mundo novo	18,2100 ^{CDa}	20,8533 ^{Ba}	30,6500 ^{BCb}
	Topázio	14,8633 ^{Ba}	24,4267 ^{Cb}	33,3900 ^{Cc}
Espírito Santo	Conilon	7,5633 ^{Aa}	17,1500 ^{Ab}	25,2100 ^{Ac}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Como relatam Moreira, De Maria e Trugo (2000), os polissacarídeos, principalmente a arabinogalactana, são precursores de furanos e as proteínas são precursoras de pirazinas e outros. São eles os precursores dos constituintes voláteis (MORAIS et al, 2007a).

As amostras de café arábica tiveram composição semelhante, entretanto, na amostra conilon, o teor de sólidos solúveis em ácido sulfúrico foi maior para todas as torras (Figura 33), quando comparado com as demais amostras de café arábica, o que também foi encontrado na literatura (NASCIMENTO, 2006; OLIVEIRA, 2006). De acordo com

Browning (1967), o aumento significativo dos sólidos insolúveis em ácido sulfúrico pode ser atribuído à perda de polissacarídeos, à volatilização, carbonização e condensação de matéria solúvel. No caso do café o aumento da torra ocasiona principalmente a perda de polissacarídeos e carbonização.

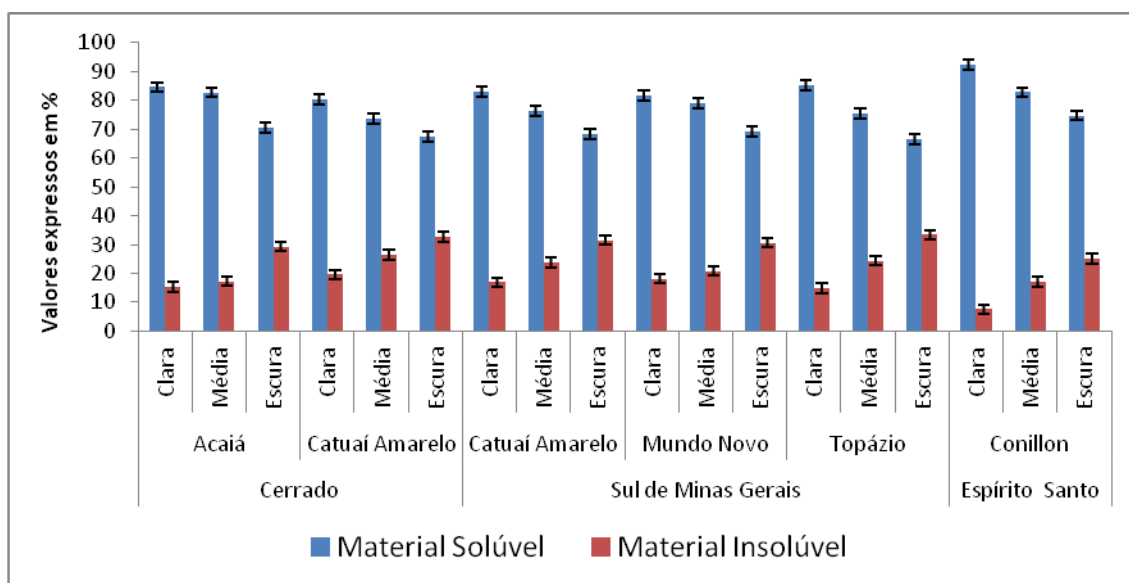


Figura 33. Teor de material solúvel e insolúvel em H₂SO₄ 72%

5.2.4. Determinação de hidroxilas ácidas (fenólicas e carboxílicas)

Os valores obtidos para as hidroxilas carboxílicas, fenólicas e totais são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21. As bebidas das cultivares de café estudadas apresentaram teores de hidroxilas totais com valores próximos. O teor de grupos hidroxila ácidos foi maior na torra clara para todas as amostras, com exceção da cultivar mundo novo onde esse teor diminuiu ligeiramente com a severidade da torra para as bebidas. A torrefação provoca a degradação e carbonização dos compostos que contêm grupos hidroxila (OH), principalmente os ácidos clorogênicos, resultando na formação de voláteis do aroma e outros compostos pouco voláteis. Neste trabalho foram determinados os teores de ácidos clorogênicos, que variam de 49,627 mg g⁻¹ (±4,390) a 32,908 mg.g⁻¹ (±1,043) para a torra clara, 29,798 mg.g⁻¹ (±1,311) a 18,870 mg.g⁻¹ (±1,405) para a torra média, e 9,185 mg.g⁻¹ (±0,048) a 3,500 mg.g⁻¹ (±0,180).

Os ácidos clorogênicos são degradados com o aumento do grau de torrefação, o que pode explicar os valores de hidroxilas totais que diminuíram em função do aumento do grau de torrefação da amostra.

Tabela 19. Porcentagem de hidroxilas carboxílicas para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	0,7267 ^{Bc}	0,5267 ^{Bb}	0,3567 ^{Aa}
	Catuaí Amarelo	0,6867 ^{Bc}	0,5300 ^{Bb}	0,3567 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	0,5367 ^{Ab}	0,3567 ^{Aa}	0,5400 ^{Bb}
	Mundo novo	0,7033 ^{Bb}	0,7400 ^{Cb}	0,5433 ^{Ba}
	Topázio	0,5300 ^{Ab}	0,3600 ^{Aa}	0,3467 ^{Aa}
Espírito Santo	Conilon	0,7100 ^{Bb}	0,5367 ^{Ba}	0,5267 ^{Ba}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Tabela 20. Porcentagem de hidroxilas fenólicas para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	0,8867 ^{Bb}	0,8000 ^{Da}	0,8167 ^{Cab}
	Catuaí Amarelo	0,5867 ^{Ab}	0,4000 ^{Aa}	0,4100 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	0,6067 ^{Aa}	0,5433 ^{Ba}	0,6067 ^{Ba}
	Mundo novo	0,5900 ^{Aa}	0,7667 ^{CDb}	0,8900 ^{Cc}
	Topázio	0,9400 ^{Bc}	0,6767 ^{Cb}	0,5900 ^{Ba}
Espírito Santo	Conilon	0,8767 ^{Bb}	0,8100 ^{Db}	0,6567 ^{Ba}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Tabela 21. Porcentagem de hidroxilas totais para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	1,6133 ^{Cb}	1,3267 ^{Ba}	1,1733 ^{Ca}
	Catuaí Amarelo	1,2733 ^{ABb}	0,9300 ^{Aa}	0,7667 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	1,1433 ^{Ab}	0,9000 ^{Aa}	1,1467 ^{BCb}
	Mundo novo	1,2933 ^{ABa}	1,5067 ^{Bb}	1,4333 ^{Dab}
	Topázio	1,4700 ^{BCb}	1,0367 ^{Aa}	0,9367 ^{Aba}
Espírito Santo	Conilon	1,5867 ^{Cb}	1,3467 ^{Ba}	1,1833 ^{Ca}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

No gráfico apresentado na figura 34 pode-se observar que para as amostras acaiaá, catuaí amarelo do cerrado, topázio e conilon mostram o mesmo comportamento, o teor de hidroxilas totais diminui da torra clara para a escura, o que está em concordância com os valores de pH obtidos para essas amostras e que estão apresentados na tabela 15. Para as amostras catuaí amarelo do sul de Minas e mundo novo esse comportamento não foi observado, nessas amostras o teor de hidroxilas totais nas torras clara e escura foi estatisticamente igual.

A análise de hidroxilas ácidas não permitiu diferenciar o café conilon dos cafés arábica. As variedades (cultivares) do café arábica se mostraram semelhantes e não foi possível diferenciar os cafés catuaí das regiões do cerrado e do sul de Minas.

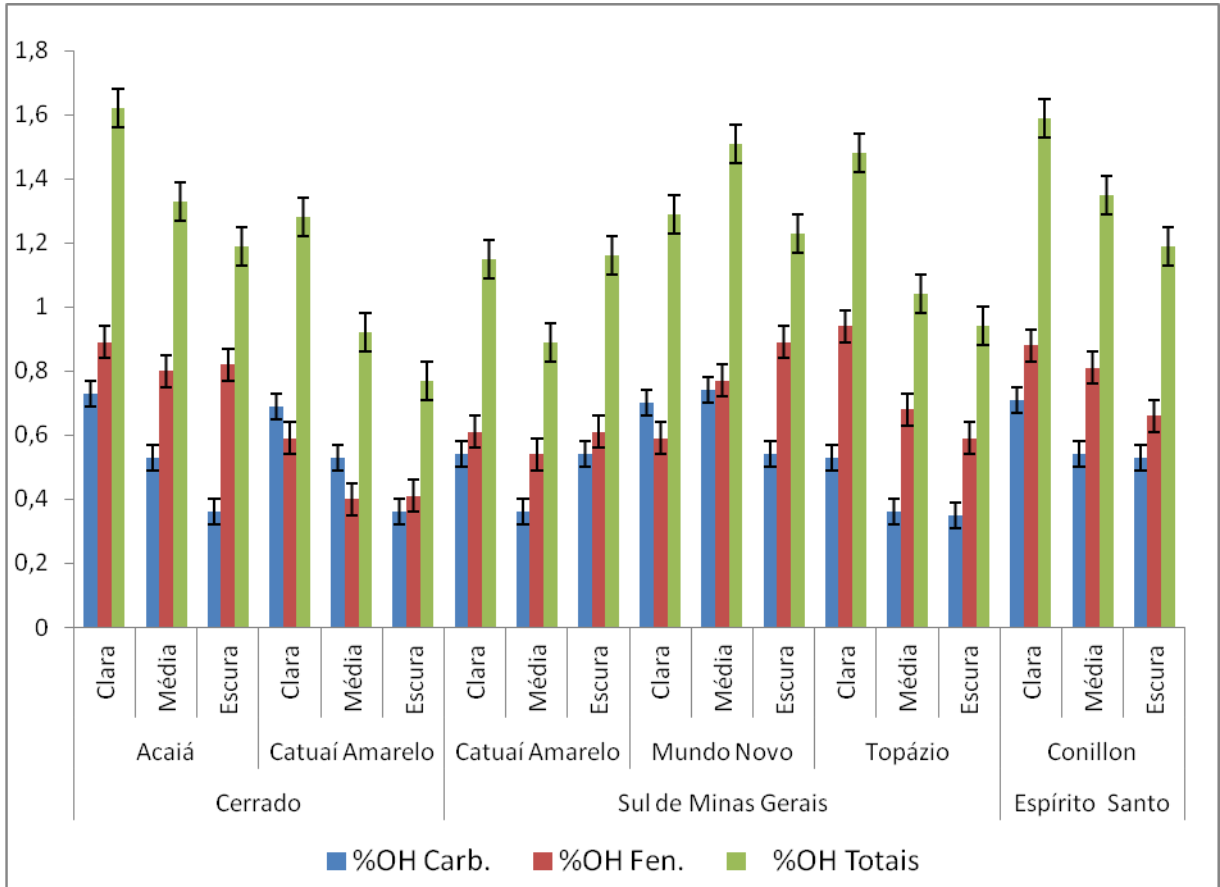


Figura 34. Porcentagem de hidroxilas ácidas (carboxílicas, fenólicas e totais) nas amostras de café.

Os gráficos obtidos para a titulação condutivimétrica com solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹ das amostras de café catuaí amarelo do cerrado são apresentados nas Figura 35 e são representativos para as demais amostras de café.

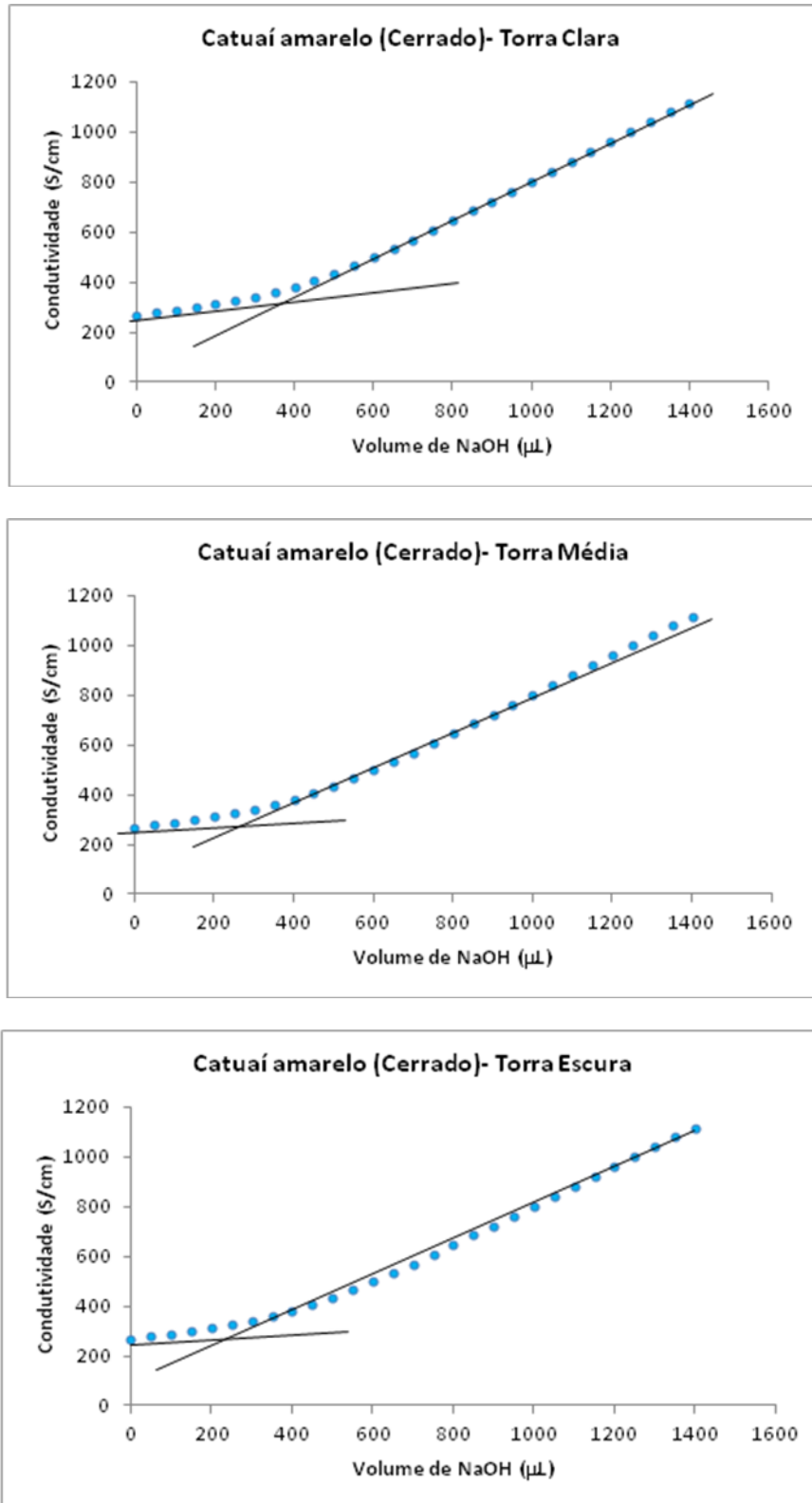


Figura 35 - Curva obtida a partir da titulação condutivimétrica para as amostras de café, nas torras clara, média e escura, respectivamente.

5.3. Análises de compostos fenólicos

5.3.1. Determinação dos fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu

A partir das absorvâncias obtidas para as amostras de ácido gálico em concentrações conhecidas, foi traçado uma curva analítica de calibração, apresentadas na Figura 36. Os valores de fenóis totais, encontrados nas amostras são apresentados na Tabela 22 e estão próximos dos encontrados em outros trabalhos citados na literatura (MORAIS, FERREIRA, 2007; OLIVEIRA, 2006).

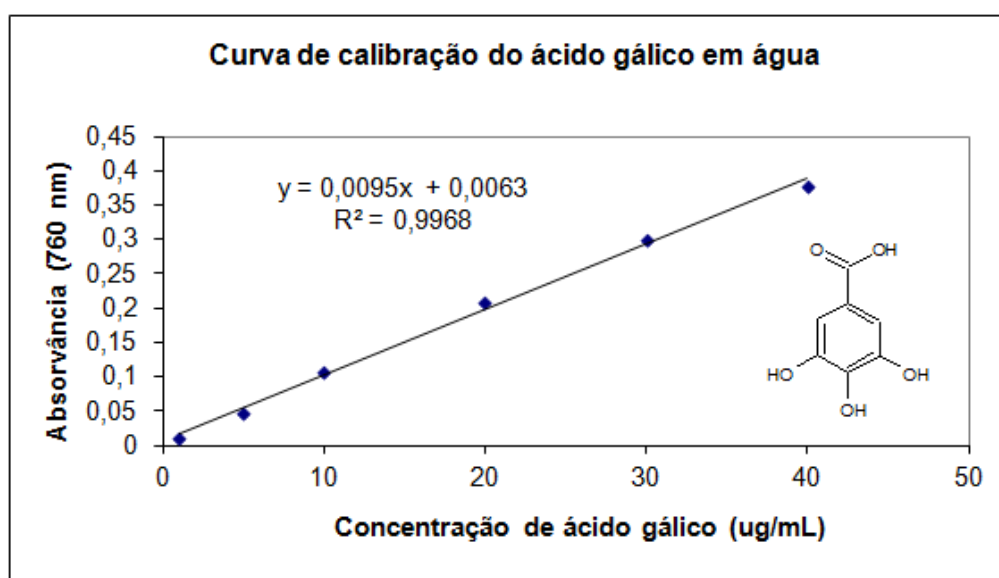


Figura 36 – Curva analítica de calibração para o ácido gálico.

Tabela 22. Teor de fenóis totais (mg em equivalente de ácido gálico. g⁻¹ de café a.s) para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	64,0667 ^{Ab}	95,7967 ^{Cc}	52,6133 ^{Aa}
	Catuaí Amarelo	98,2633 ^{Dc}	58,0367 ^{Aa}	71,1667 ^{BCb}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	76,1267 ^{Bb}	87,6133 ^{Cc}	53,1700 ^{Aa}
	Mundo novo	86,6167 ^{Cb}	69,2533 ^{Ba}	62,9200 ^{Ba}
	Topázio	77,1100 ^{Bb}	66,2133 ^{Aba}	74,9100 ^{CDb}
Espírito Santo	Conilon	147,4233 ^{Eb}	150,6967 ^{Db}	81,7200 ^{Da}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Os compostos fenólicos são considerados como precursores de quinidas e vinilcatecóis, que também caracterizam o sabor amargo da bebida. O teor de fenóis totais geralmente é maior nas torras clara e média, sendo que o café conilon apresenta valores mais elevados em relação às cultivares de cafés da espécie arábica (MORAIS et al, 2009). Para as amostras acaiaí, catuaí amarelo do sul e conilon, o teor de fenóis totais foi maior na torra média, que é a torra associada à melhor percepção sensorial da bebida. Devido à degradação dos compostos frente ao grau de torrefação, é esperado que a torra escura apresente um menor teor de compostos fenólicos, o que foi confirmado para as cultivares acaiaí, catuaí amarelo do sul, mundo novo e conilon. As cultivares catuaí amarelo do cerrado e topázio apresentaram na torra escura um quantidade um pouco superior de fenóis totais, quando comparado com a torra média.

A cultivar conilon se diferencia das cultivares arábica por apresentar maior teor de fenóis totais, que pode ser associado ao teor mais elevado de ácidos clorogênicos totais no café conilon como pode ser observado na Tabela 2 (p.11). Os valores determinados nesse trabalho foram de 14,74% (TC), 15,07% (TM) e 8,17% (TE) e são superiores aos relatados na literatura 8,92% (TC), 7,16% (TM) e 6,37% (TE) (NASCIMENTO, 2006). Para as amostras de cafés arábica os valores encontrados foram de 9,82% (TC), 5,80% (TM) e 5,26% (TE), na literatura são relatados valores de 3,16% (TC), 3,15% (TM) e 3,11% (TE) (DUARTE, 2005).

Os níveis relativamente elevados de ácidos fenólicos, particularmente de ácidos clorogênicos e compostos relacionados, nas sementes de café refletem a sua importância fisiológica para a planta, bem como a sua contribuição significativa para a formação do aroma e do sabor da bebida do café. Fatores genéticos como espécie e cultivar, o grau de maturação e algumas condições ambientais são importantes determinantes da composição da ácidos clorogênicos em café verde, e também afetará a composição da bebida final. O processamento, especialmente a torrefação, modifica drasticamente a composição fenólica de

compostos de café, produzindo aroma, sabor e cor características de bebida de café. (FARAH, DONANGELO, 2006)

Em estudo realizado por Rossetti (2007) com o fruto em vários estágios de maturação, comparando-se a casca e a semente, o teor de fenóis totais no café verde é maior na semente, em função da proteção da semente, no decorrer do amadurecimento existe um equilíbrio entre semente e casca, e na etapa final, existe uma redução do teor de fenóis, devido a fatores de proteção do fruto por parte da casca.

5.3.2. Determinação de proantocianidinas pelo método da vanilina

A partir das absorvâncias das amostras de catequina em concentrações conhecidas, traçou-se uma curva analítica de calibração, apresentada na Figura 37. Os valores de proantocianidinas (Tabela 23) no café estão próximos dos encontrados em outros trabalhos citados na literatura (NASCIMENTO, 2006; MORAIS et al, 2007).

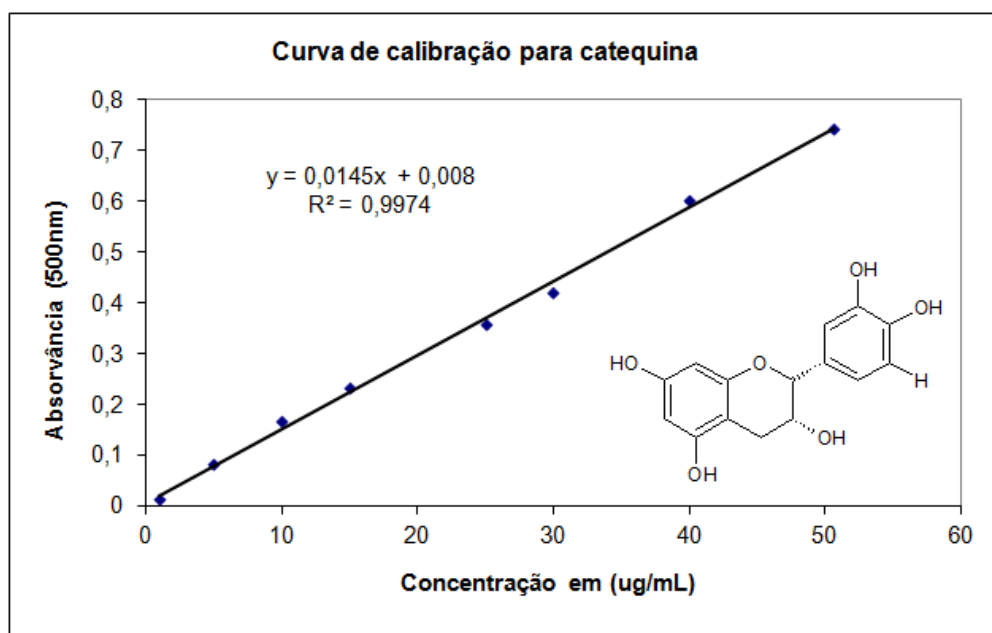


Figura 37 – Curva analítica de calibração para a catequina.

Tabela 23. Teor de proantocianidinas (mg em equivalentes de catequina. g^{-1} de café a.s) para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaia	3,26	4,08	8,28
	Catuaí Amarelo	3,32	3,31	5,75
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	3,20	6,79	9,10
	Mundo novo	3,49	4,77	8,01
	Topázio	3,64	4,12	7,55
Espírito Santo	Conilon	2,86	5,71	10,4
Médias das torras		3,30 ^a	4,80 ^b	8,19 ^c

A análise de variância não foi significativa para a variedade (v), nem para a interação variedade x torra (VxT), assim apenas para a torra foi possível estabelecer comparações pelo teste de Tukey:

O comportamento de todas as variedades foi o mesmo frente à alteração da torra, quando comparados com as médias das torras. A torra clara apresentou o menor teor de proantocianidinas, e esse teor aumenta para a torra média e para a torra escura. Não foi possível comparar, estatisticamente, as variedades.

O teor de proantocianidinas foi maior na torra escura, para todas as cultivares analisadas. As proantocianidinas juntamente com os polifenóis, apresentam sabor adstringente típico. As proantocianidinas são taninos condensáveis que se formam com o rigor da torra, justificando assim a maior concentração destes compostos no café na torra escura (HASLAM, 1989).

NASCIMENTO (2006) relata valores de 0,34% (TC), 0,39% (TM) e 0,55% (TE) para as torras clara, média e escura, respectivamente, para amostra de conilon. Nesse trabalho, para o café conilon foram determinados valores de 0,28% (TC), 0,57% (TM) e 1,04% (TE).

5.3.3. Atividade Antioxidante e cálculo de CE_{50}

Os antioxidantes são um grupo de substâncias que, quando presentes em baixas concentrações, em relação aos substratos oxidáveis, inibem ou retardam significativamente os processos oxidativos (VAYA, AVIRAM, 2001).

Morais et al (2008) cita que, entre os métodos utilizados para a determinação da atividade antioxidante de compostos orgânicos, encontra-se o método espectrofotométrico baseado na redução do radical estável DPPH[•]. Existem dois tipos de radicais livres (DPPH[•]) comercializados pela mesma sigla que são os radicais 2,2-difenil-1-picrilhidrazila, também encontrados pela nomenclatura 1,1-difenil-2-picrilhidrazila e 2,2-di(4-*t*-octilfenil)-1-picrilhidrazila, (BRAND-WILLIAMS, CUVELIER, BERSET, 1995; NEBESNY, BUDRYN, 2003). A conversão do radical DPPH[•] em DPPH-H resulta no declínio relativamente rápido da absorvância a 517 e 531 nm, respectivamente. Nesta reação, o radical DPPH[•] é reduzido pelos constituintes antioxidantes presentes nos cafés (AH). Os radicais (A[•]) gerados reagem de várias formas resultando em novos compostos (BRAND-WILLIAMS, CUVELIER, BERSET, 1995).

A Figura 38 mostra o gráfico da curva de calibração obtida para o DPPH, utilizada para os cálculos da porcentagem do radical DPPH.

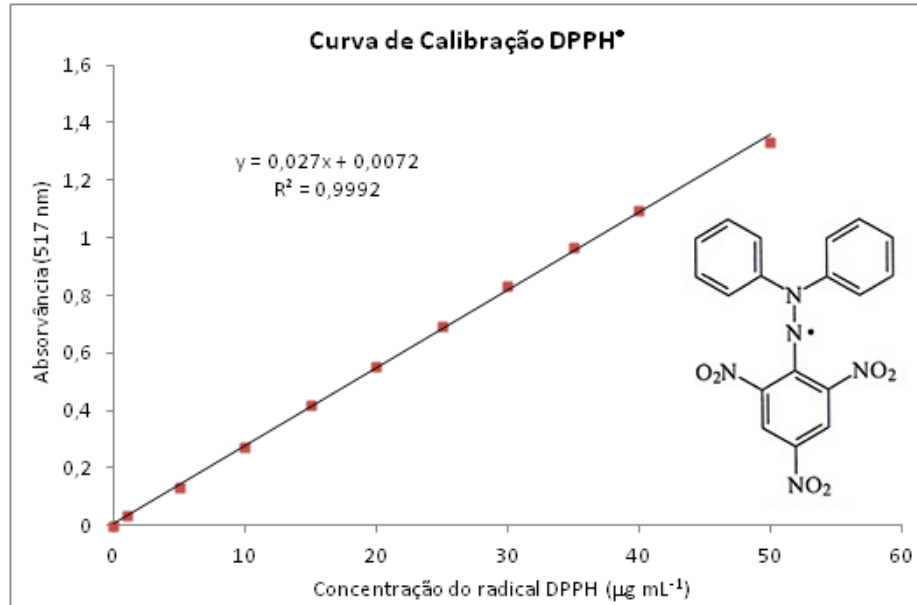


Figura 38. Curva de calibração do radical DPPH.

O comportamento cinético da reação do DPPH[•] em função da torra, foi observado ao longo do tempo total de 1 hora. As Figuras 39, 40 e 41, mostram o consumo de DPPH (%), para as amostras acaiaí, representativa para o café arábica, e o café conilon, nas torras clara, média e escura.

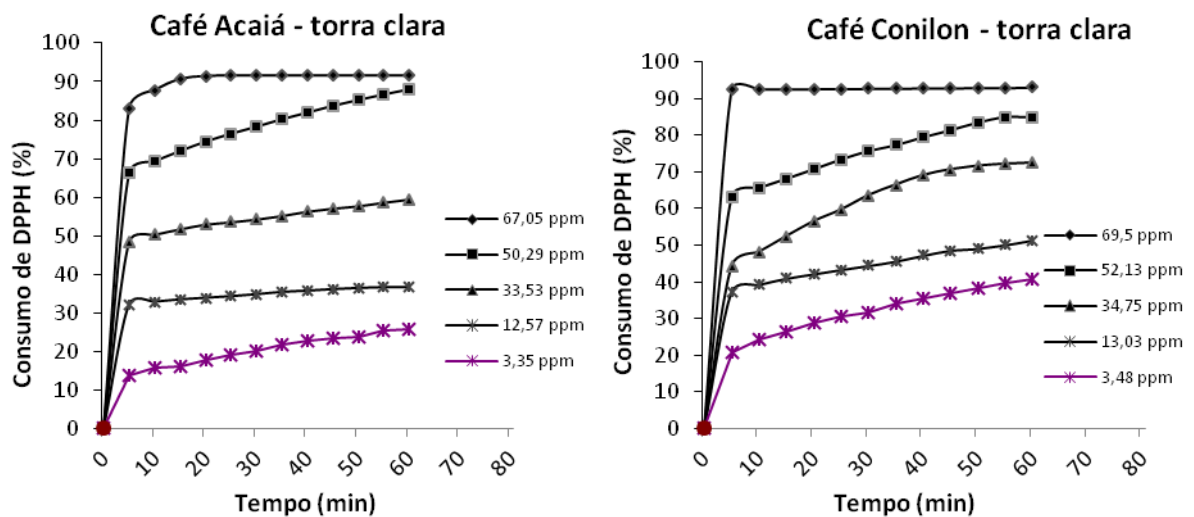


Figura 39. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaiaí (arábica) e conilon, na torra clara, em diferentes concentrações.

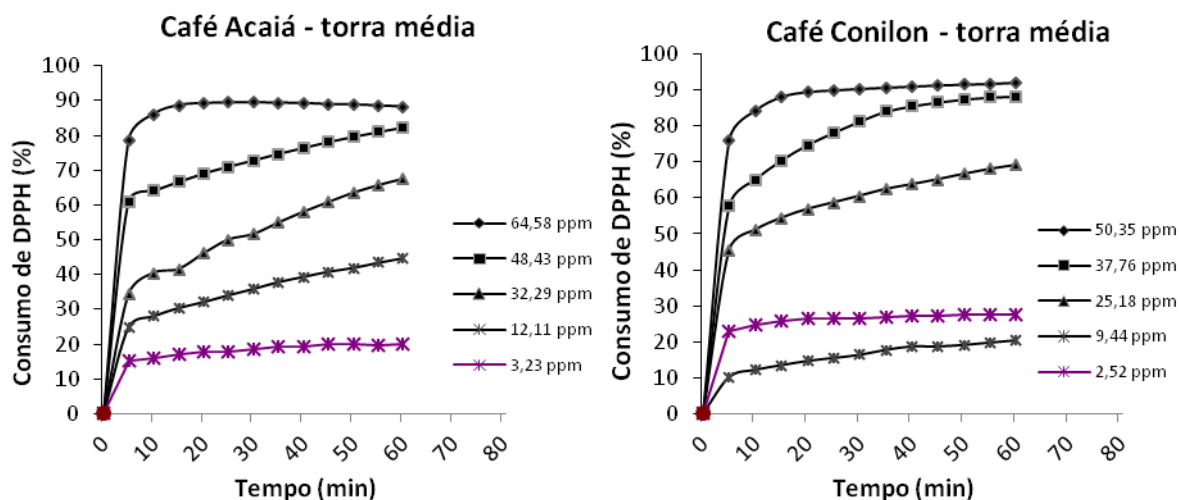


Figura 40. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaia (arábica) e conilon, na torra média, em diferentes concentrações.

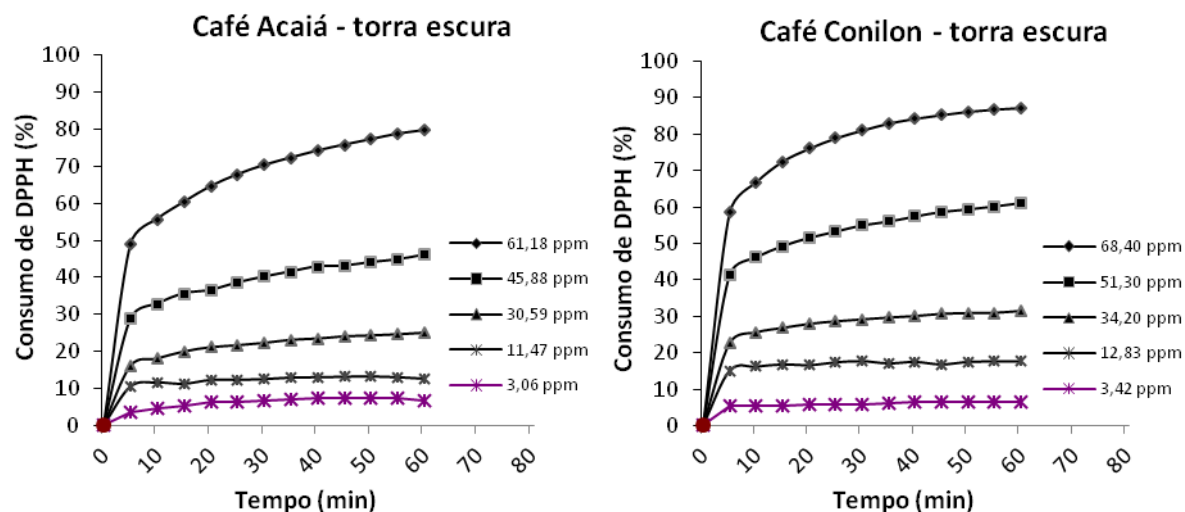


Figura 41. Gráfico da atividade antioxidante em função do tempo para o café acaia (arábica) e conilon, na torra escura, em diferentes concentrações.

A concentração eficiente (CE_{50}) foi calculada a partir do gráfico de DPPH[•] em função das concentrações, para os extratos de cafés obtidos nas diferentes torras no tempo final da reação. Houve correlação positiva entre a concentração do extrato de café ($\mu\text{g mL}^{-1}$) e a atividade antioxidante para todas as torras, sendo que esta decresceu com o rigor da torra. Os resultados (Tabelas 24 e 25) demonstram que a bebida de café apresenta atividade sequestradora do radical DPPH[•] nas três torras estudadas.

Tabela 24. Valores da Atividade Antioxidante (mg mg^{-1} DPPH \bullet) encontrados para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	1,3000 ^{Ba}	1,3533 ^{ABa}	2,4053 ^{Cb}
	Catuaí Amarelo	1,2450 ^{Ba}	1,4920 ^{ABb}	2,2433 ^{BCc}
Sul de Minas	Catuaí Amarelo	1,3880 ^{BCa}	1,5167 ^{ABa}	2,0200 ^{ABb}
	Mundo novo	1,5913 ^{Ca}	1,6097 ^{Ba}	2,0467 ^{ABb}
Gerais	Topázio	1,2807 ^{Ba}	1,5873 ^{Bb}	1,8533 ^{Ac}
	Espírito Santo	Conilon	0,8593 ^{Aa}	1,2667 ^{Ab}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Tabela 25. Valores do CE₅₀ encontrados para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	23,8883 ^{Ba}	24,5467 ^{ABa}	42,0183 ^{BCb}
	Catuaí Amarelo	22,2640 ^{Ba}	27,1737 ^{ABb}	40,6773 ^{BCc}
Sul de Minas	Catuaí Amarelo	25,3273 ^{BCa}	26,9500 ^{ABa}	37,2267 ^{ABb}
	Mundo novo	29,5350 ^{Ca}	28,8953 ^{Ba}	37,1230 ^{ABb}
Gerais	Topázio	23,3280 ^{Ba}	29,1520 ^{Bb}	33,7783 ^{Ac}
	Espírito Santo	Conilon	15,3823 ^{Aa}	22,8230 ^{Ab}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Quanto maior o consumo de DPPH \bullet por uma amostra, menor será a sua CE₅₀ e maior a sua atividade antioxidante. As amostras submetidas a torra clara apresentaram maior atividade de inibição de radicais DPPH \bullet (menores valores para (mg mg^{-1}) e CE₅₀). A torra média apresentou valores próximos aos da torra clara, já quando o café é submetido a torra escura a atividade antioxidante da bebida é prejudicada.

No café conilon a atividade antioxidante foi maior que nos cafés arábica, principalmente na torra clara, isso pode ser associado com o teor de ácidos clorogênicos e o teor de fenóis totais que são bastante elevados para o café conilon. Nas torras média ele se assemelha as cultivares acaia e catuaí amarelo, mas também apresentou melhor atividade antioxidante. Na torra escura as cultivares do sul de Minas apresentaram melhor atividade antioxidante.

A atividade antioxidante pode ser relacionada com os compostos bioativos presentes no café, e que estão em maior quantidade na torra clara em todas as amostras de café analisadas. Para Duarte et al (2005), o comportamento da atividade antioxidante, dependendo do grau de torrefação, pode provavelmente ser atribuído à perda de compostos polifenólicos e à formação sucessiva de compostos antioxidantes, tais como produtos da reação de Maillard, que são perdidos ou submetidos à pirólise quando são aplicadas condições térmicas mais severas.

5.4. Determinação simultânea de trigonelina, cafeína, ácidos clorogênicos e ácido cafêico por CLAE.

Os compostos bioativos analisados foram: trigonelina, ácido clorogênico (ácido 5-cafeoilquínico – 5-ACQ), cafeína e ácido cafêico. A quantificação foi feita com base na curva de calibração de cada substância, utilizando os padrões de cada composto. Nas figuras 42, 43, 44, 45 e 46, são apresentados os cromatogramas obtidos pela injeção dos padrões de cada composto.

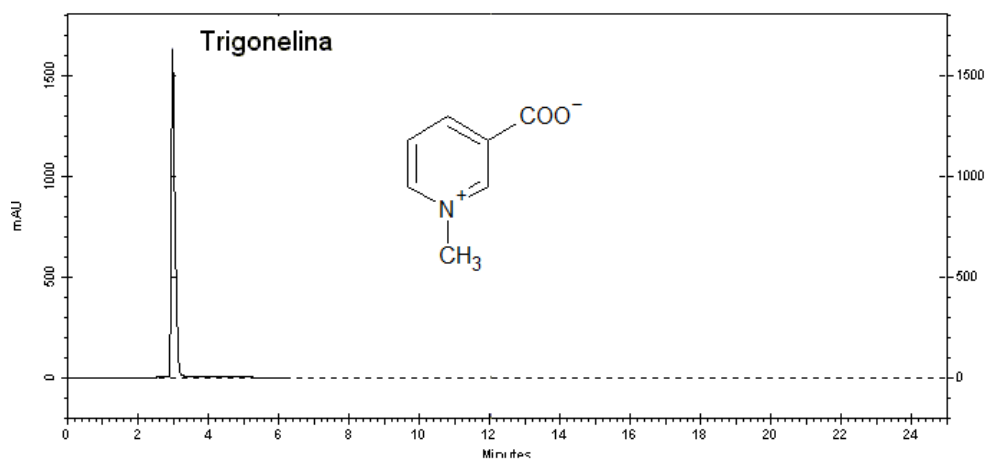


Figura 42. Cromatograma padrão de trigonelina obtido por CLAE, em 213 nm.

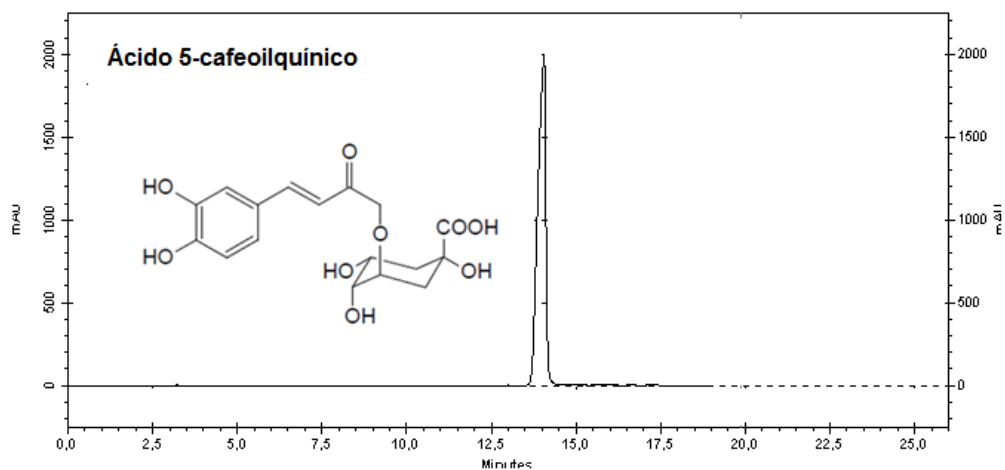


Figura 43. Cromatograma padrão do ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) obtido por CLAE, em 323 nm.

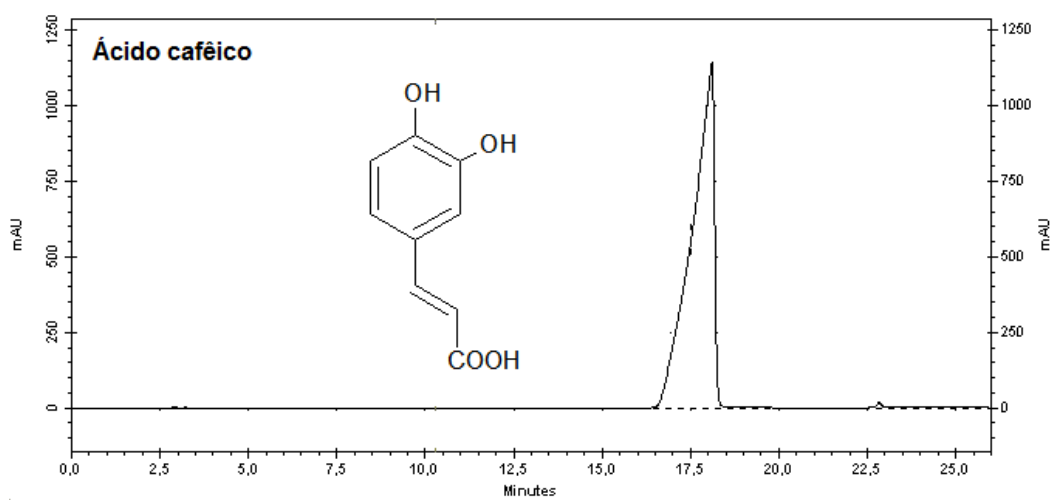


Figura 44. Cromatograma padrão do ácido cafêico obtido por CLAE, em 310 nm.

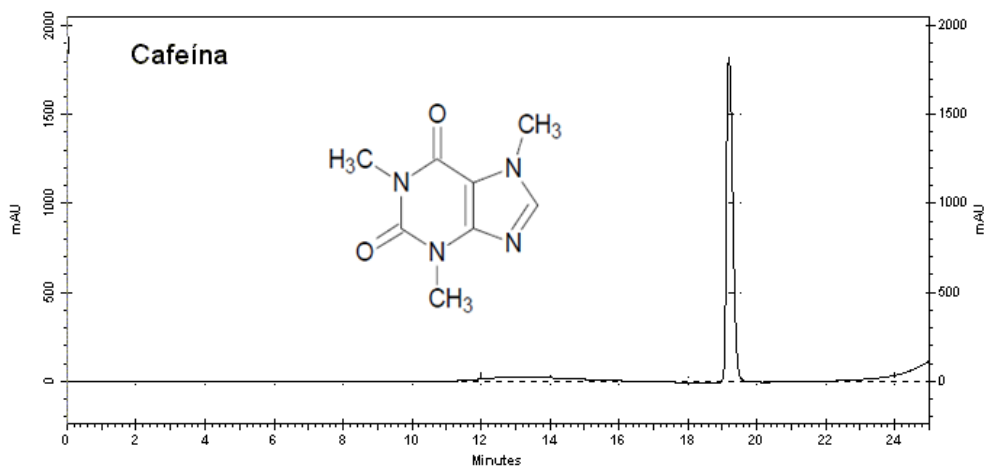


Figura 45. Cromatograma padrão de cafeína obtido por CLAE, em 269 nm.

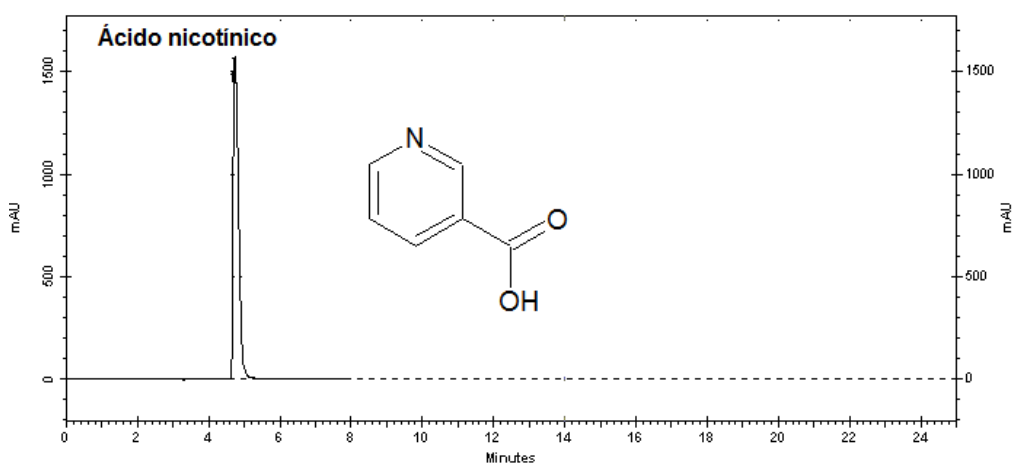


Figura 46. Cromatograma padrão de ácido nicotínico obtido por CLAE, em 223 nm.

A partir de soluções de concentrações conhecidas de cada padrão, foram feitas as curvas de calibração (Figuras 47 a 50) para os mesmos, possibilitando a quantificação de cada componente nas amostras de café. A leitura de absorvância foi feita em 213 nm para a trigonelina, 323 nm para o ácido 5-cafeoilquínico, 310 nm para ácido cafêico e 269 nm para cafeína.

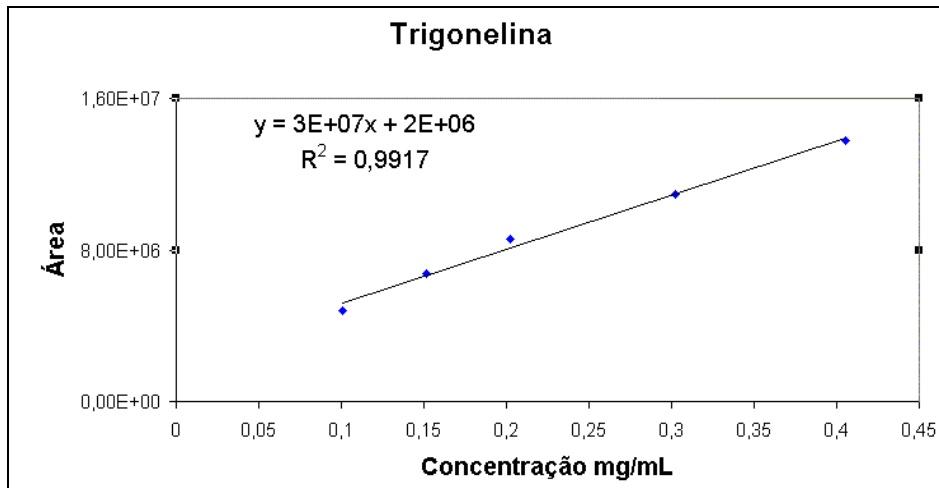


Figura 47. Curva de calibração para o padrão de trigonelina.

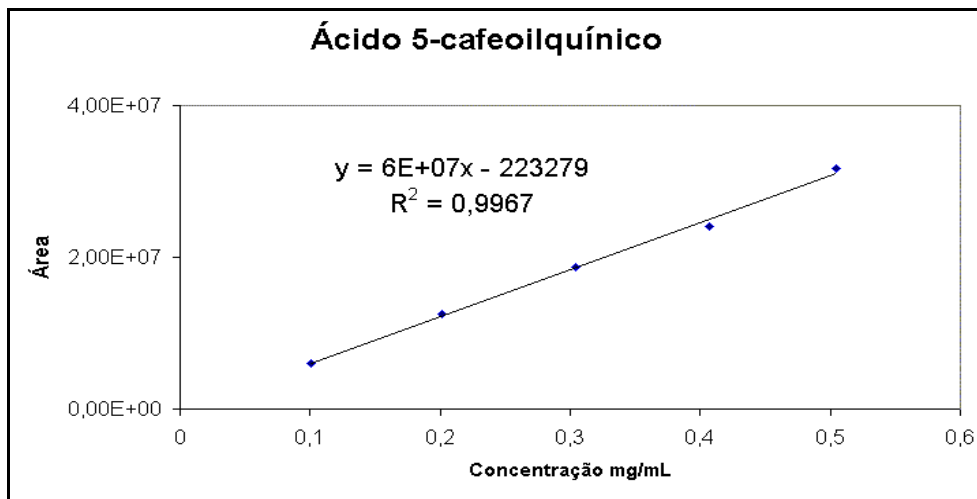


Figura 48. Curva de calibração para o padrão de 5-ACQ.

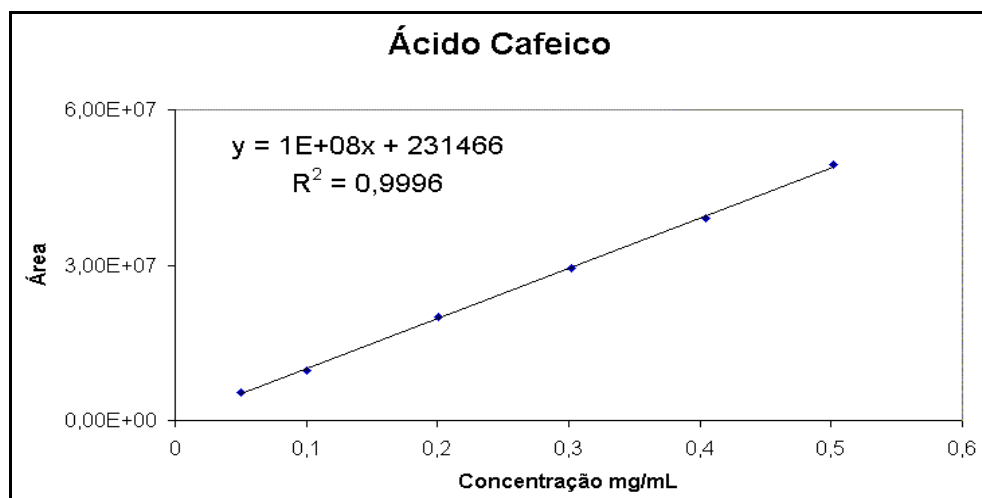


Figura 49. Curva de calibração para o padrão de ácido cafêico.

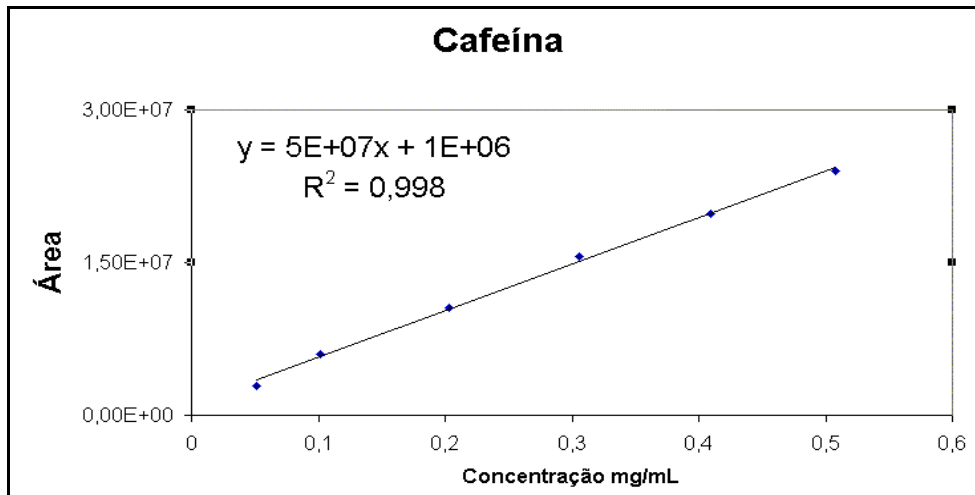


Figura 50. Curva de calibração para o padrão de cafeína.

Os perfis cromatográficos do café arábica (cultivar acaia) para as torras clara, média e escura são apresentados nas Figuras 51, 52 e 53 e foram semelhantes para todas as amostras analisadas, sendo que as variações encontradas foram em função do grau de torra.

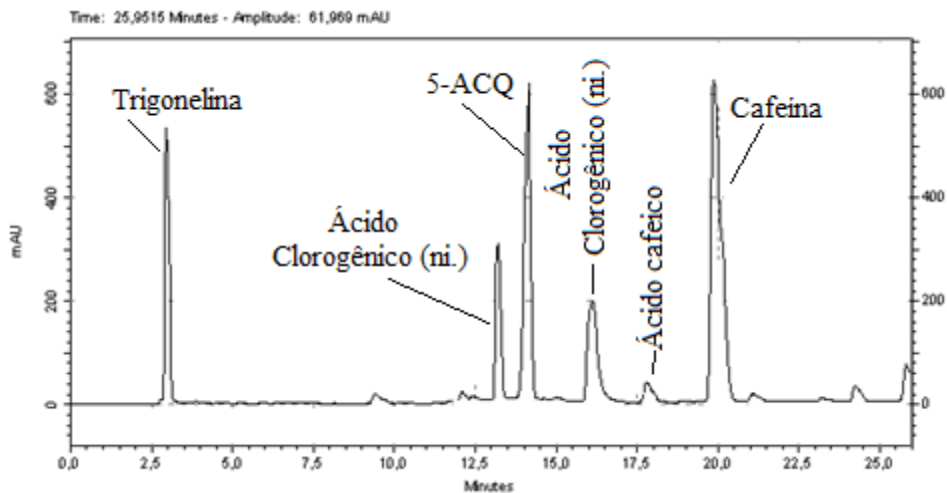


Figura 51 - Perfil cromatográfico do café acaia (arábica) na torra clara, obtido por CLAE em 273 nm.

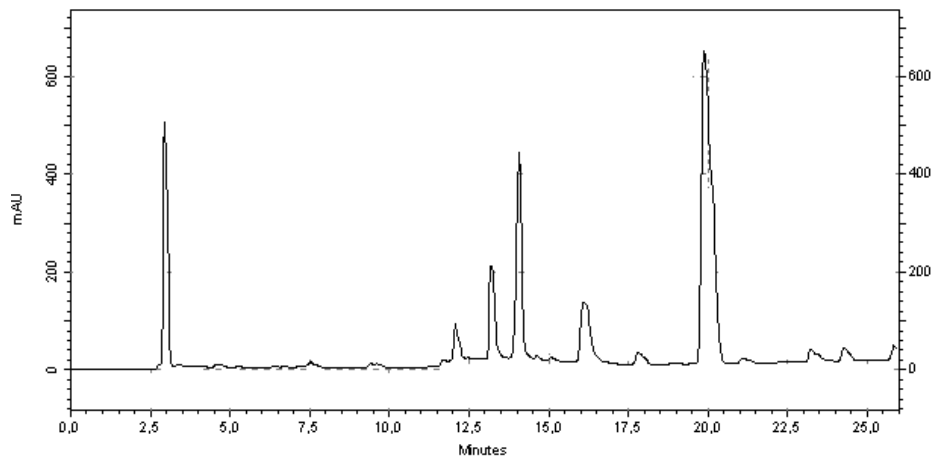


Figura 52 - Perfil cromatográfico do café acaiaí (arábica) na torra média, obtido por CLAE em 273 nm.

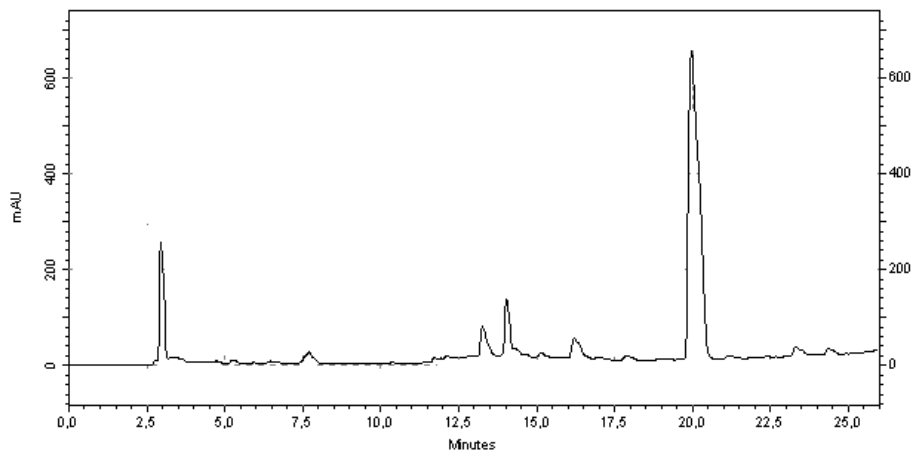


Figura 53 - Perfil cromatográfico do café acaiaí (arábica) na escura, obtido por CLAE em 273 nm.

A trigonelina, os ácidos clorogênicos e o ácido caféico sofrem degradação térmica, e seus valores são reduzidos da torra clara para a torra escura. Esses compostos são precursores de outros compostos encontrados na bebida e no aroma (voláteis). A cafeína é um composto que apresenta estabilidade térmica, o que está de acordo com os teores encontrados nas três variações de torra. O ácido nicotínico não foi detectado nas amostras analisadas.

Os valores encontrados para os compostos bioativos são apresentados nas Tabelas 23 a 26, estão próximos aos encontrados em outros trabalhos para cafés da espécie *C. arabica* e *C. canephora* e coerentes com as variações da torra, onde os compostos sofrem degradação

térmica e o teor desses compostos é reduzido, com exceção da cafeína (Figura 45) (CASAL, OLIVEIRA, FERREIRA, 1998; NASCIMENTO, 2006; OLIVEIRA, 2006;).

Os valores encontrados para a trigonelina (Tabela 26) mostram que o comportamento de todas as variedades foi o mesmo frente à alteração da torra, quando comparados com as médias das torras. Na torra clara o teor de trigonelina foi maior do que nas torras média e escura. A cultivar conilon apresentou o menor teor de trigonelina em todas as torras e se diferencia das cultivares arábica. As cultivares arábica não se diferenciam, dentro da mesma torra. Para o café arábica Bicho et al (2011) relatam valores de 1,29% para a torra clara (TC), 1,15% para a torra média (TM) e 0,55% para a torra escura (TE). Nas amostras analisadas foram encontrados valores de 1,51% (TC), 0,84% (TM) e 0,31% (TE). Para o café conilon os mesmos autores relatam valores de 0,90% (TC), 0,87% (TM) e 0,57% (TE), nesse trabalho os valores encontrados foram 1,00% (TC), 0,69% (TM), 0,54% (TE).

Tabela 26. Teor de trigonelina (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra			Média das Variedades
		Clara	Média	Escura	
Cerrado	Acaíá	12,41	11,13	3,13	8,88 ^{BC}
	Catuaí Amarelo	15,18	11,49	5,07	10,58 ^C
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	12,24	8,42	5,74	8,80 ^{BC}
	Mundo novo	12,11	8,69	4,29	8,36 ^B
	Topázio	12,00	11,56	5,59	9,71 ^{BC}
Espírito Santo	Conilon	10,03	6,99	0,54	5,99 ^A
Média das torras		12,32 ^c	6,99 ^b	4,13 ^a	

A análise de variância não foi significativa a interação variedade x torra (VxT); Comparações pelo teste de Tukey foram feitas para a torra e para a variedade, separadamente, com suas respectivas médias.

Os teores de ácidos clorogênicos encontrados nas amostras são apresentados na tabela 27. Os ácidos clorogênicos foram os compostos majoritários encontrados em todas as

amostras, para os cafés arábica o teor variou entre 3,29% a 4,25% na torra clara, 1,88% a 2,97% na torra média e de 0,44% a 0,97% na torra escura. Na literatura são relatados valores 4,00% (TC), 2,73% (TM) e 1,48% (TE) por Duarte et al (2010); 4,43% (TC), 2,68% (TM) e 0,84% (TE) por Bicho et al (2011); 3,87% (TC), 1,09 e 0,24% (TE) por Tfouni et al (2012).

No café conilon os valores correspondem, para a torra clara a 4,96%, para a torra média a 2,08% e para a torra escura a 0,35% do conteúdo do café. Na literatura os valores relatados são 4,56% (TC), 3,38% (TM) e 1,39% (TE) por Bicho et al (2011) e 3,29% (TC), 0,63% (TM) e 0,52% (TE) por Tfouni et al (2012).

Para todas as amostras o teor de ácidos clorogênicos diminuiu da torra clara para a média e para a escura, evidenciando a degradação desses ácidos em função do rigor da torra.

Tabela 27. Teor de Ácidos Clorogênicos (mg g⁻¹ de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	36,0527 ^{ABc}	24,7267 ^{ABb}	5,0855 ^{Aa}
	Catuai Amarelo	43,7766 ^{CDc}	20,8594 ^{Ab}	4,4944 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuai Amarelo	40,2464 ^{BCc}	22,2595 ^{Ab}	7,4472 ^{Aa}
	Mundo novo	32,9082 ^{Ac}	18,8697 ^{Ab}	6,6137 ^{Aa}
	Topázio	42,5101 ^{BCDc}	29,7982 ^{Bb}	9,7017 ^{Aa}
Espírito Santo	Conilon	49,6265 ^{Dc}	20,8594 ^{Ab}	3,5000 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

O teor de ácidos clorogênicos foi maior na amostra do café conilon na torra clara. Pela análise estatística as cultivares acaíá e topázio na torra média se diferenciam das demais por apresentarem o teor mais elevado de ácidos clorogênicos. Na torra escura todos as cultivares são estatisticamente iguais. Ainda observando a tabela 27, pode-se perceber que à medida que o grau de torra aumenta, a diferença entre as cultivares diminui, impossibilitando a

diferenciação entre os cafés quando se faz o uso de uma torra mais forte ou muito escura. A Tabela 2 indica que a concentração de ácidos clorogênicos totais no café conilon é aproximadamente duas vezes maior que no café arábica. Farah et al (2001) determinaram os teores de ácidos clorogênicos totais (cafeoilquínicos, feruloilquínicos e dicafeoilquínicos) em cafés arábica e conilon, nesse trabalho pode-se verificar que o teor de ácidos feruloilquínicos é cerca de três vezes maior no café conilon, e o teor de ácidos cafeoilquínicos e dicafeoilquínicos foram próximos para os dois cafés. Para os cafés do presente estudo foram determinados os teores de ácidos cafeoilquínicos, utilizando o padrão do ácido 5-cafeoilquínico, os ácidos feruloilquínicos e dicafeoilquínicos não foram determinados.

Os ácidos clorogênicos estão relacionados com a atividade antioxidante da bebida. Comparando as tabelas 25 e 27 é possível perceber a correlação entre a atividade antioxidante (valor de CE_{50}) e o teor de ácidos clorogênicos. Essa correlação pode ser observada na figura 54, à medida que a concentração desses ácidos diminui com relação ao aumento do grau de torra, o valor de CE_{50} aumenta e a atividade antioxidante é menor. Nota-se que a variação não é proporcional pois outras substâncias além dos ácidos clorogênicos podem contribuir para a atividade antioxidante da bebida do café e entre elas podem estar as quinidas. As quinidas foram identificadas pela técnica CLAE-EM, como será apresentado no item 5.5.

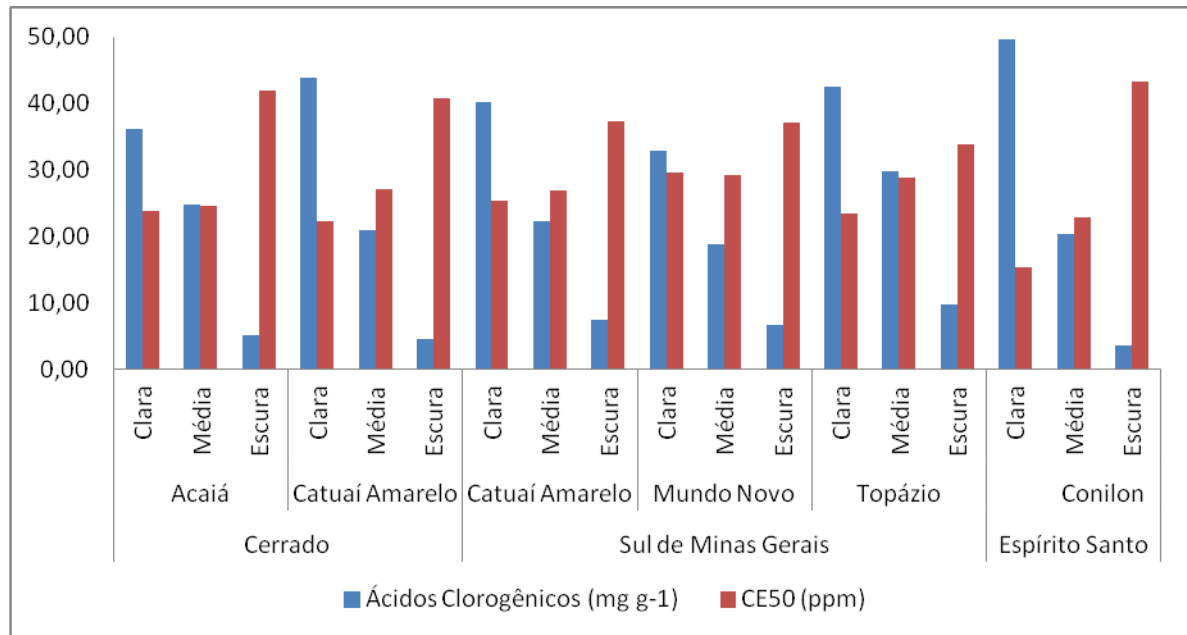


Figura 54. Gráfico comparativo do teor de ácidos clorogênicos e do valor de CE₅₀.

Na tabela 28 são apresentados os valores encontrados para o ácido cafêico nas amostras de café, onde se pode observar a diminuição do teor desse composto em função do aumento do grau de torra. Nas torras clara e média a cultivar conilon apresentou teores mais elevados que as cultivares de café arábica. Entre as cultivares de café arábica, a mundo novo na torra clara apresentou menor teor de ácido cafêico e as cultivares de catuaí amarelo do cerrado e do sul de Minas não se diferenciam. A análise estatística indica que à medida que o grau de torra aumenta, a diferença entre as cultivares diminui, impossibilitando a diferenciação entre os cafés.

Na torra clara o teor de ácido cafêico encontrado para o café conilon foi aproximadamente 2,5 vezes maior que no café arábica o que pode ter contribuído, em conjunto com outros fatores, para sua melhor atividade antioxidante. Isso pode ser observado também na torra média (aproximadamente 1,6 vezes maior no conilon).

Tabela 28. Teor de Ácido Cafêico (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiaá	0,8324 ^{Bc}	0,5450 ^{BCb}	0,0512 ^{Aa}
	Catuaí Amarelo	1,0512 ^{Cc}	0,5232 ^{ABCb}	0,0550 ^{Aa}
Sul de Minas	Catuaí Amarelo	0,8465 ^{BCc}	0,4381 ^{ABb}	0,1119 ^{Aa}
	Mundo novo	0,5735 ^{Ac}	0,3278 ^{Ab}	0,0764 ^{Aa}
Gerais	Topázio	0,9597 ^{BCc}	0,6820 ^{Cb}	0,1762 ^{Aa}
	Espírito Santo	Conilon	2,6984 ^{Dc}	1,1114 ^{Db}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

A cafeína é o composto bioativo mais conhecido do café e está presente em maior quantidade na espécie *Coffea canephora*. Os valores encontrados neste trabalho são apresentados na tabela 29 e correspondem, para o café arábica, a 1,42% para a torra clara, 1,20% para a torra média e 1,20% para a torra escura e para o café conilon a 2,21% para a torra clara, 2,11% para a torra média e 1,95% para a torra escura. Esses valores estão próximos dos relatados na literatura para cafés arábica e conilon. Tfouni et al (2012) encontraram para o café arábica valores de 1,19% (TC), 1,25% (TM) e 1,22% (TE), para o café conilon os valores são 1,69% (TC), 1,88% (TM) e 1,84% (TE). Bicho et al (2011) relatam valores de 1,38% (TC), 1,23% (TM) e 1,30% (TE) para cafés arábica e 2,16% (TC), 2,28% (TM) e 2,33% (TE) para o café conilon.

Tabela 29. Teor de Cafeína (mg g^{-1} de café) encontrado para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar		Torra		
		Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaíá	10,9787 ^{Aa}	12,0980 ^{Aa}	12,0246 ^{Aa}
	Catuaí Amarelo	12,2807 ^{ABa}	12,4896 ^{Aa}	12,4613 ^{Aa}
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	12,9654 ^{BCa}	12,7985 ^{Aa}	13,1598 ^{ABa}
	Mundo novo	14,2482 ^{Ca}	14,5994 ^{Ba}	14,4194 ^{Ba}
	Topázio	12,1668 ^{ABa}	13,3848 ^{Aba}	12,8659 ^{ABa}
Espírito Santo	Conilon	22,1303 ^{Db}	21,1564 ^{Cb}	19,4889 ^{Ca}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Por ser estável termicamente, a quantidade de cafeína praticamente não sofre variação em função da torra. Para as cultivares arábica as torra clara, torra média e torra escura são estatisticamente iguais. A cultivar mundo novo foi a que apresentou teores de cafeína mais elevados entre as cultivares arábica, nas três torras. Novamente observa-se que as cultivares catuaí amarelo de diferentes regiões não se diferenciam.

Para a cultivar conilon, a tabela 29 indica que as torra clara e torra média são estatisticamente iguais e se diferem da torra escura que apresenta um valor menor, o que evidência uma pequena degradação desse composto. Confirmando os dados da literatura, a cultivar conilon apresentou teores de cafeína mais elevados que as cultivares arábica, nas três torras. A Figura 55 mostra um gráfico comparativo do teor dos compostos bioativos analisados.

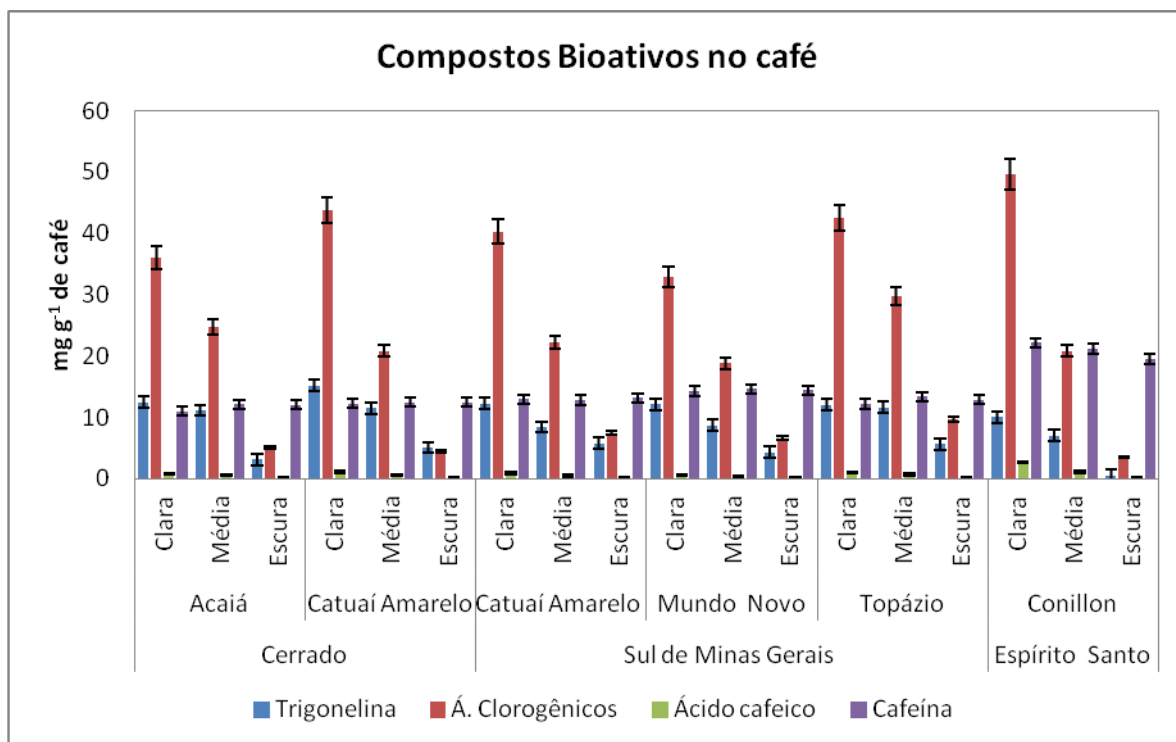


Figura 55. Compostos bioativos no café, em mg g^{-1} de café.

Casal, Oliveira e Ferreira (1998), determinaram simultaneamente o teor de trigonelina, ácido nicotínico e cafeína em amostras de café arábica robusta, antes e após a torrefação em diferentes temperaturas. Os dados obtidos por eles corroboram os apresentados neste trabalho para a cafeína e a trigonelina. O ácido nicotínico foi relatado em pequenas quantidades (0,03 a 0,17 mg/Kg), e segundo os autores ocorre um aumento do teor de ácido nicotínico em função do aumento do grau de torra.

O teor mais elevado de ácidos clorogênicos no café conilon poderia indicar que essa bebida apresentaria um caráter mais ácido. No entanto, foi observado um caráter menos ácido que as bebidas de café arábica. A cafeína é um composto nitrogenado que pode contribuir, junto com outros compostos, para o valor mais elevado do pH para o café conilon.

Estudo realizado por Moon, Yoo e Shibamoto (2009) mostra que o teor de ácidos clorogênicos totais diminui em função do grau de torra a que o café é submetido, sendo menor nas torras mais fortes, e relacionam, em geral, um aumento no valor do pH da torra clara para

a escura. Resultados similares foram encontrados nesse estudo, como pode ser visto na Tabela 30.

Tabela 30. Teor de ácidos clorogênicos totais (ACT) e valores de pH obtidos para as cultivares de café arábica e conilon

Procedência/Cultivar			Torra		
			Clara	Média	Escura
Cerrado	Acaiá	ACT	36,0527	24,7267	5,0855
		pH a 25° C	5,5867	5,5033	6,3500
		pH a 96° C	5,7200	5,6533	6,3633
	Catuaí Amarelo	ACT	43,7766	20,8594	4,4944
		pH a 25° C	5,6200	5,5900	6,2767
		pH a 96° C	5,7333	5,6867	6,3067
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	ACT	40,2464	22,2595	7,4472
		pH a 25° C	5,3333	5,6500	6,5567
		pH a 96° C	5,4167	5,7333	6,5133
	Mundo novo	ACT	32,9082	18,8697	6,6137
		pH a 25° C	5,4733	5,7600	6,4033
		pH a 96° C	5,6067	5,8567	6,5267
Topázio	ACT	42,5101	29,7982	9,7017	
	pH a 25° C	5,8233	5,4567	6,3600	
	pH a 96° C	5,8567	5,5667	6,3233	
Espírito Santo	Conilon	ACT	49,6265	20,8594	3,5000
		pH a 25° C	5,8667	5,9867	6,6767
		pH a 96° C	5,9200	6,0300	6,6233

5.5. Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução

O cromatograma de íons totais (TIC) da bebida do café do *Coffea arabica* cultivar catuaí amarelo (cerrado), nos modos positivo e negativo, nas torras clara, média e escura são apresentados na Figura 46. Eles são representativos para as demais amostras de café arábica. O modo positivo ilustra claramente a degradação da trigonelina, isômeros do ácido cafêico e outros compostos, com exceção da cafeína, que praticamente não se degrada com o aumento de torrefação (FLAMENT, 2002). Por outro lado, o modo negativo mostra um

comportamento diferente de componentes durante a torrefação. O comportamento dos ácidos cafeoilquínicos não está claro até torra média, mas a concentração de cafeoilquinidas aumenta ligeiramente. No entanto, o aumento da concentração do ácido quínico e de cafeoilquinidas é uma evidência de degradação de ácidos cafeoilquínicos. Com o aumento do grau de torrefação, os ácidos cafeoilquínicos e o conteúdo de quinidas visivelmente diminuí. O teor de ácido cítrico também diminuí da torra média para a escura. Picos devidos a componentes de alta massa molecular como dicafeoilquínicos e dicafeoilquinidas não foram visíveis. O perfil cromatográfico apresentadona Figura 56 é típica para todas as amostras de *Coffea arabica* estudados no presente trabalho, isto é, qualitativamente a distinção de diferentes cultivares por cromatografia líquida não foi possível. Esta conclusão está em bom acordo com a análise sensorial das amostras estudadas, pelo qual todos eles produziram uma bebida aromática e agradável (Tabela 12).

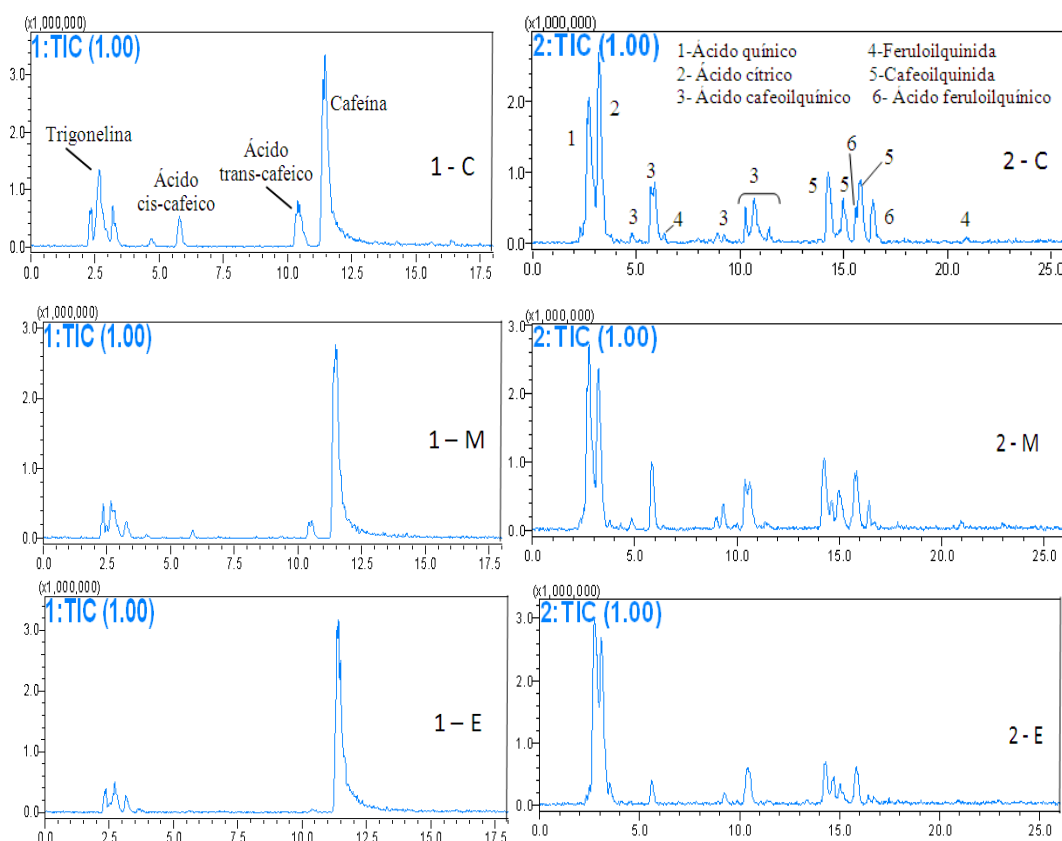


Figura 56 – Cromatograma TIC do *Coffea arabica* cv Catuaí amarelo (sul de minas) nos modos positivo (1) e negativo (2) para as torras clara (C), média (M) e escura (E).

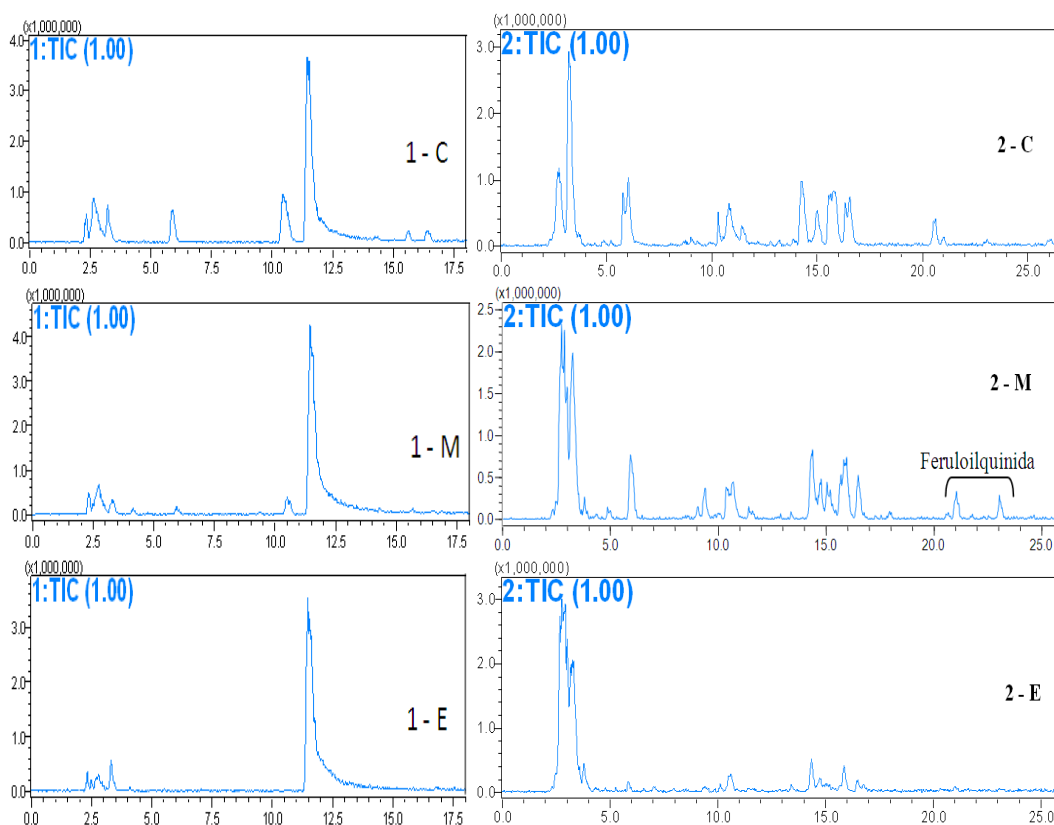


Figura 57 – Cromatograma TIC *Coffea canephora* cv. Conilon nos modos positivo (1) e negativo (2) para as torras clara (C), média (M) e escura (E).

Os cromatogramas líquidos de *Coffea canephora* cv. conilon apresentaram o mesmo perfil exibido pelos cafés arábicas (Figura 57) com exceção do alto teor relativo de feruolquinidas, especialmente na torra média (modo negativo), e do baixo teor de ácidos clorogênicos na torra escura (Figura 57, 2-E). Este resultado está coerente com os valores encontrados na Tabela 27. Assim, a técnica de CLAE-DAD-IES-EM pode ser usado para distinguir *Coffea arabica* de *Coffea canephora* cv. conilon.

As Tabelas 31 e 32 revelaram muitos íons, correspondentes a moléculas que não são visíveis no cromatograma de íons totais (TIC) devido à sobreposição, algumas delas possuem concentração relativamente elevada. No modo positivo (Tabela 31) para a torra clara, os íons principais (teor de mais de 10% do pico de base) foram de:

- m/z 116,9863, e os compostos sugeridos foram: aduto de (E)-2-butenodinitrila ou 2-metilidenopropanodinitrila + K^+ , 17,35%;

- m/z 138,0559, trigonelina + H⁺, 19,41%;
- m/z 149,0135, um aduto de C₅H₆N₂O + K⁺, bem como uma série de compostos nitrogenados, entre eles hidroximetilpirazina, 48,98%;
- m/z 163,0397, ácido cafêico - H₂O + H⁺, 17,75%;
- m/z 195,0893, cafeína + H⁺, 100%;
- m/z 236,0718, nenhuma molécula plausível com $\delta < 2$ foi sugerida, 13,37%.

Além disso, o íon de m/z 133,03454 poderia ser 2-azidoetil nitrato ou nitrato de 1H-1,2,4-triazol-2-ium (fórmula molecular C₂H₄N₄O₃), ou pode resultar de um composto com a fórmula molecular C₅H₆N₂O + Na⁺ (ver íon m/z 149.0135, citado acima). Há alguns compostos típicos de café para as duas fórmulas moleculares sugeridas para os íons de m/z 130,0506 e 301,1414. Alguns deles já foram relatados na bebida de café e outros não. Mais estudos são necessários para determinar suas estruturas exatas. Finalmente, nenhuma molécula plausível foi sugerida para o íon de m/z 214,0895 com $\delta < 2$.

No modo negativo (Tabela 32) para a torra clara, os íons com mais de 10% do pico base foram:

- m/z 91,0044, molécula sugerida de ácido 2,2-diidroacético, 17,87%;
- m/z 112,9875, ácido acetilenodicarboxílico ou esquárico, 15,63% %;
- m/z 133,0157, ácido málico, 14,81%;
- m/z 146,9731, composto não identificado, 13,68%;
- m/z 191,0329, ácidos cítrico + quínico, 100%;
- m/z 197,9632, composto não identificado, 27,04%;
- m/z 248,9596, composto não identificado, 19,43%;
- m/z 335,0776, cafeoilquinidas, 60,60%;
- m/z 353,0884, ácidos cafeoilquínicos, 67,36%;
- m/z 367,1042, ácidos feruloilquínicos, 20,78%.

O modo negativo permite outras conclusões interessantes. Os compostos ácidos foram dominantes e os ácidos clorogênicos e suas quinidas foram bem representadas na bebida Catuaí Amarelo. Poucos ácidos carboxílicos poucos foram encontrados para a fórmula molecular sugerida para o íon de m/z 219,0514. Para o íon de m/z 233,0670 duas fórmulas moleculares foram sugeridas, com mesmo $\delta = 0,2$: $C_9H_{14}O_7$ e $C_8H_{12}O_5$, para as quais muitos compostos de diferentes funções podem ser atribuídos. Para o íon de m/z 449,0714 foi sugerida a fórmula molecular $C_{20}H_{18}O_{12}$. Para muitos outros compostos, não foram propostas fórmulas moleculares, devido à grande dispersão das massas dos íons, e para alguns nenhuma molécula plausível foi encontrada. Finalmente, um hidrato de carbono ($C_{14}H_{24}O_{12}$) foi sugerido para a molécula correspondente ao íon de m/z 383,1194, embora normalmente apareça como potássio ou aduto de sódio.

Certamente, alguns dos compostos desconhecidos apresentados nas Tabelas 31 e 32 contribuem para o sabor do café e, assim, merecem investigação posterior.

A maioria dos compostos principais apresentados nas Tabelas 31 e 32 são bem conhecidos na bebida do café (FLAMENT, 2002), mas apenas os ácidos dicafeoilquínicos foram detectados como representante de compostos de alto peso molecular na bebida Catuaí Amarelo, embora em concentração baixa e só presente na torra clara (0,25% do pico de base, não mostrado na tabela completa). Derivados de catecol, a partir do ácido cafêico, de massas molares 272, 274 e 408 Da não foram detectados nas amostras na torra escura. Isto está em concordância com os resultados obtidos por (FRANK et al, 2007) que detectou estes compostos apenas após a torrefação prolongada a mais de 240 °C.

Como a análise das amostras foi feita sob as mesmas condições, uma comparação das intensidades absolutas apresentadas nas Tabelas 31 e 32, revela em detalhe os resultados apresentados nas Figuras 46 e 47. A concentração de cafeína diminui da torra clara para a torra média (49693-38178) e aumenta para 41332 na torra escura. Por outro lado, o conteúdo

dos ácidos cítrico e quínico permaneceu constante. O conteúdo de ácidos clorogênicos (ácidos cafeoilquínicos, feruloilquínicos e cumaroilquínico) diminuiu como esperado, e o conteúdo de quinidas clorogênicas (cafeoil e feruloilquinidas) aumentou na torra média e diminuiu na torra escura. As quinidas clorogênicas são aromatizantes fortes que contribuem para o amargor agradável e característica do café (FRANK, ZEHENTBAUER, HOFMAN, 2006; BLUMBERG, FRANK, HOFMAN, 2010).

A tendência geral observada para *Coffea arabica* cv. Catuaí Amarelo do sul de minas é típica para todas as cultivares arábica estudadas. As diferenças na concentração dos compostos de um cultivar para outro podem explicar o sabor característico de cada bebida. É, no entanto, difícil saber quais componentes e/ou efeitos sinérgicos entre eles são responsáveis pelas nuances de sabor observadas através da análise sensorial.

A composição da bebida de *Coffea canephora* cv. Conilon na torra média é também apresentada nas Tabelas 31 e 32, nos modos positivo e negativo, respectivamente. A torra média foi selecionada porque ela possui o sabor mais apreciado da bebida do café. A comparação mostrou diferenças marcantes entre espécies *C. Arabica* e *C. Canephora*. No modo positivo (Tabela 31), foi detectada uma diferença marcante no teor de cafeína, que foi encontrado em níveis elevados (77,992) na bebida conilon, quase o dobro da quantidade normalmente presente em infusões arábica. Além disso, com exceção do composto protonado m/z 236,0718, as concentrações dos compostos na bebida conilon foram mais elevadas do que as observadas nas bebidas arábica. Certamente, essa grande diferença contribui para distinguir as duas bebidas.

Por outro lado, o modo negativo (Tabela 32) permitiu a detecção de outras diferenças interessantes. Em primeiro lugar, ao contrário do modo positivo, no modo negativo as concentrações da maioria dos componentes foram maiores para o café arábica, com algumas exceções: como esperado, o conteúdo de ácidos feruloilquínico e suas quinidas foram maiores

no conilon; e a intensidade dos íons m/z 219,0514 e 383,1201 também foi maior no conilon. Para o íon m/z 219,0514, a fórmula molecular $C_8H_{12}O_7$ foi sugerida com $\delta = 0,4$, o que corresponde a uns poucos ácidos carboxílicos. O segundo íon m/z 383,1201 foi atribuído a carboidratos. O conteúdo de cafeoilquinidas na bebida conilon foi elevado (18645 de intensidade), apesar do sabor desagradável da bebida. Esta é a prova da existência de outros aromatizantes potentes do café, bem como a presença de compostos na bebida conilon que podem abafar o amargor agradável do café das quinidas clorogênicas.

Os resultados acima demonstram que, mais do que diferentes constituintes, as concentrações diferentes dos mesmos constituintes são cruciais para a diferenciação da qualidade do café e das espécies *arabica* e *canephora*. Além disso, é fundamental estabelecer quais desses componentes são flavorizantes potentes. Assim, como sugestão, podem ser realizados experimentos de MS^n para identificar os compostos desconhecidos. Eles certamente desempenham um papel importante na qualidade da bebida.

Assim, a técnica de CLAE-DAD-IES-EM, trabalhando em alta resolução e alta precisão de massa é uma ferramenta rápida para estudar a complexa bebida de café.

Nos cromatogramas TIC, as quatro cultivares de *Coffea arabica* e a cultivar de *Coffea canephora* cv. conilon apresentaram cromatogramas de íons totais semelhantes nas torras clara, média e escura, mas a espécie *Coffea canephora* cv. Conilon pode ser distinguida das demais pelo maior teor de feruoilquinidas, especialmente a partir da torra média.

Sem o uso de padrões, o nível de cada componente em bebidas preparadas sob as mesmas condições pode ser avaliado durante o processo de torrefação. Além disso, a massa exata de muitas moléculas desconhecidas pode ser determinada e, em alguns casos, a fórmula molecular pode ser obtida.

Muitos compostos conhecidos e desconhecidos contribuem para formar sabor de infusões de café. Os cafés arábicas apresentaram uma composição semelhante, bem como a

concentração dos componentes, enquanto que o café conilon apresentou os mesmos componentes que arábica, mas em concentrações muito diferentes. Para a torra média, quase todos os componentes detectados no modo positivo para o café conilon apresentaram concentrações mais elevadas do que no café arábica, pelo contrário, no modo negativo, também quase todos os componentes da bebida do café arábica apresentaram concentrações mais elevadas do os da bebida conilon.

As tabelas 31 e 32, que só consideram os compostos de concentração superior a 10% do bico base, mostram quão complexa é a bebida café. Considerando-se as tabelas completas, há dezenas de compostos ainda desconhecidos. Dentre estas substâncias muitas podem ser flavorizantes potentes, daí a necessidade de identificá-las.

Tabela 31 – Relação de íons obtidos a partir dos espectros de massa de alta resolução da bebida Catuaí Amarelo (sul de Minas Gerais), nas torras clara, média e escura e da bebida conilon na torra média, no modo positivo; picos acima de 2,0% do pico base para Catuaí Amarelo e mais de 1% para Conilon, de base do pico m/z 195,0885.

Ion m/z	Catuaí Am.-1-C		Catuaí Am.-1-M		Catuaí Am.-1-E		CC-1-M		Composto sugerido	± δ (mDa)
	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.		
74,0948	1709	3,44	964	2,53	1042	2,52	2025	2,60	Isobutilamina	1,1
100,0777	2793	5,62	1922	5,03	1796	4,35	2735	3,51	N-metilpirrolidin-2-ona	1,6
102,0919	1447	2,91	813	2,13	-	-	1185	1,52	N-metilpirrolidin-2-ol	1,1
116,9866	8623	17,35	6098	15,97	5917	14,32	9710	12,45	Aduto C ₄ H ₂ N ₂ + K ⁺	1,3
122,0589	2686	5,41	1688	4,42	1781	4,31	3702	4,75	Aduto N-metilpirrolidin-2-ona + Na ⁺	0,7
130,0506	-	-	-	-	1076	2,60	-	-	C ₅ H ₇ NO ₃	0,7
133,0354	1172	2,36	777	2,04	947	2,29	935	1,20	C ₂ H ₄ N ₄ O ₃	0,2
138,0560	9645	19,41	3905	10,23	1678	4,06	4344	5,57	Aduto C ₅ H ₆ N ₂ O + Na ⁺	1,8
149,0135	24341	48,98	16267	42,61	15702	37,99	21662	27,77	Trigonelina	0,9
163,0397	9723	17,75	2561	6,71	-	-	4097	5,25	Aduto C ₅ H ₆ N ₂ O + K ⁺	2,0
195,0885	49693	100,00	38178	100,00	41332	100,00	77992	100,00	Ácido caféico – H ₂ O + H ⁺	0,8
196,0915	2976	5,99	2238	5,86	2413	5,84	4410	5,65	Cafeína	0,8
214,0895	4707	9,47	4358	11,41	3766	9,11	5206	6,68	C ₁₃ -cafeína	-
215,0266	1862	3,75	991	2,60	-	-	1074	1,38	Nmp	-
217,0705	1269	2,55	996	2,61	1064	2,57	1873	2,40	Aduto ácido cítrico e quínico + Na ⁺	-
236,0718	6646	13,37	4691	12,29	3429	8,30	4479	5,74	Aduto cafeína + Na ⁺	0,0
301,1414	2129	4,28	1629	4,27	1754	4,24	2346	3,01	Nmp	-
355,1024	1965	3,95	-	-	-	-	-	-	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₂	0,8
									Ácido cafeoilquínico	0,6

nmp: nenhuma molécula plausível com δ < 2, C₁₃: C₁₃-isótopo

Tabela 32 - Relação de íons obtidos a partir dos espectros de massa de alta resolução da bebida Catuaí Amarelo (sul de Minas Gerais), nas torras clara, média e escura e da bebida conilon na torra média, no modo negativo; picos acima de 2,0% do pico base para Catuaí Amarelo e mais de 1% para Conilon, de base do pico m/z 191,0329.

Ion m/z	Catuaí Am.-2-C		Catuaí Am. -2-M		Catuaí Am.-2-E		CC-2-M		Composto sugerido	± δ (mDa)
	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.	Abs. Inten.	Rel. Inten.		
91,0044	5630	17,87	12021	39,41	10882	33,38	2730	8,85	Ácido 2,2-diidroxiacético	0,5
112,9875	4922	15,63	8532	27,97	8184	25,10	1829	5,93	Ácido acetilenoicarboxílico ou esquarico	0,9
128,9989	-	-	760	2,49	-	-	606	1,96	gd	-
133,0157	4666	14,81	3957	12,97	4004	12,28	1483	4,81	Ácido málico	1,6
146,9731	4308	13,68	5745	18,83	5153	15,81	2398	7,77	gd	-
158,9872	-	-	838	2,75	-	-	418	1,36	gd	-
174,9785	-	-	665	2,18	-	-	370	1,20	gd	-
179,0551	-	-	-	-	722	2,21	-	-	gd	-
180,9760	1075	3,41	1401	4,59	1078	3,31	532	1,72	gd	-
191,0329	31499	100,00	30506	100,00	32603	100,00	30845	100,00	Ácidos cítrico e quínico	-
192,0363	1722	5,47	1665	5,46	1862	5,71	1486	4,82	Ácido C ₁₃ -cítrico e C ₁₃ -quinico	-
197,9632	8518	27,04	9579	31,40	-	-	3982	12,91	gd	-
219,0514	-	-	2239	7,34	3179	9,75	3541	11,48	C ₈ H ₁₂ O ₇	0,4
225,0632	954	3,03	-	-	-	-	-	-	gd	-
233,0670	-	-	735	2,41	2265	6,95	1350	4,38	C ₉ H ₁₄ O ₇ ou C ₈ H ₁₂ O ₅	0,2
242,9539	958	3,04	845	2,77	-	-	431	1,40	gd	-
248,9596	6121	19,43	6311	20,69	4380	13,43	2203	7,14	gd	-
289,0177	1452	4,61	2126	6,97	2039	6,25	1726	5,60	gd	-
298,0563	1117	2,73	-	-	-	-	-	-	gd	-
325,1828	-	-	962	3,15	-	-	516	1,67	nmp	-
335,0776	19089	60,60	21838	71,59	14300	43,86	18645	60,45	Cafeoilquinidas	0,2
336,0803	2159	6,85	2564	8,40	1190	3,65	1841	5,97	C ₁₃ -cafeoilquinidas	-
337,0922	1687	5,36	1376	4,51	-	-	-	-	Ácido coumaroilquínico	0,8
349,0784	1089	3,46	19904	65,25	-	-	4057	13,15	Feruloilquinidas	0,7
353,0884	21218	67,36	2047	6,71	9588	29,41	16162	52,40	Ácido cafeoilquínico	0,5
354,0914	1864	5,92	3221	10,56	-	-	1335	4,33	Ácido C ₁₃ -cafeoilquínico	-
367,1042	6544	20,78	3942	12,92	1185	3,63	6959	22,56	Ácido feruloilquínico	0,6
383,1194	2419	7,68	1319	4,32	3745	11,49	4870	15,79	C ₁₄ H ₂₄ O ₁₂	0,1
398,0718	990	3,14	2150	7,05	1066	3,27	777	2,52	nmp	-
449,0714	1611	5,11	21838	71,59	1066	3,27	817	2,65	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₂	1,1

nmp: nenhuma molécula plausível com $\delta < 2$; gd: grande dispersão entre as massas de íons medida para as 18 amostras; C₁₃: C₁₃-isótopo

5.6. Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

Os compostos mais frequentemente identificados no aroma do café são os furanos (16,1%), pirazinas (11,8%), pirróis (11,0%), e cetonas (10,5%) (FLAMENT, 2002).

As figuras 58, 59 e 60 apresentam os cromatogramas para o café arábica, cultivar acaiaí, que é representativo para as demais amostras. A composição dos voláteis é semelhante para todas as amostras de café arábica e do café conilon, com as diferenças principalmente em relação às concentrações dos compostos, entre as torras.

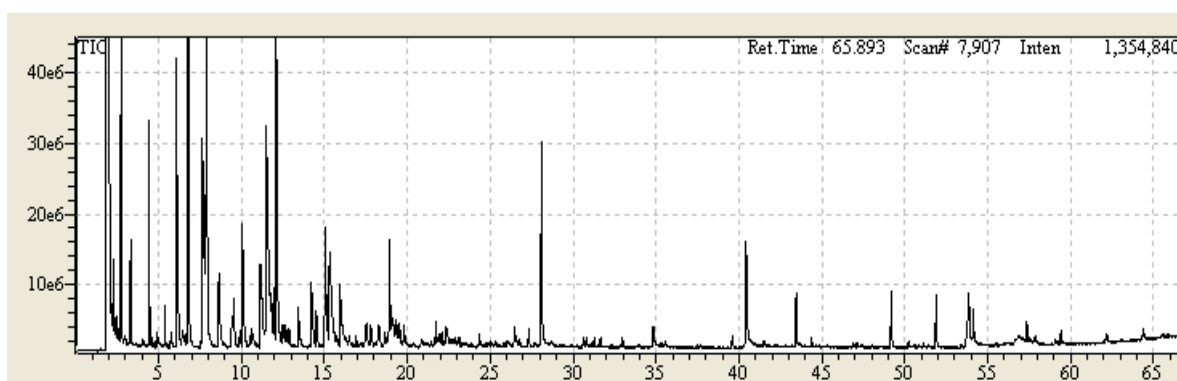


Figura 58- Perfil cromatográfico da cultivar acaiaí na torra clara, obtido por CG-EM.

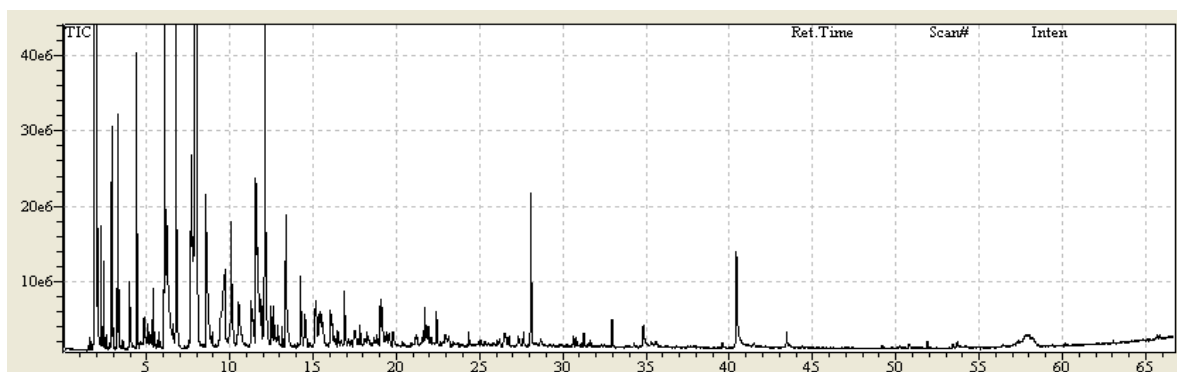


Figura 59- Perfil cromatográfico da cultivar acaiaí na torra média, obtido por CG-EM.

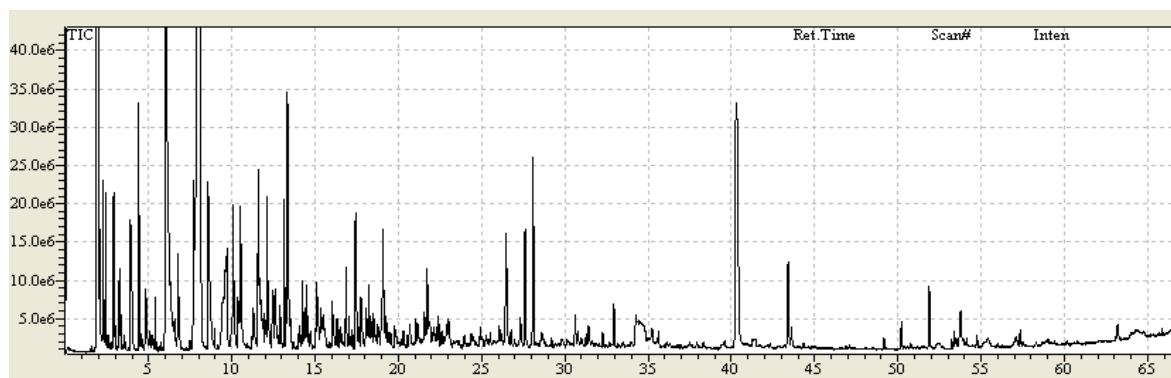


Figura 60- Perfil cromatográfico da cultivar acaíá na torra escura, obtido por CG-EM.

Para as amostras em estudo, foram identificados 105 compostos presentes na maioria das amostras analisadas (Tabela 33). Esses compostos pertencem a diversos grupos, onde se pode destacar as pirazinas (15), cetonas (21), furanos (29). Cada composto pode trazer uma contribuição para o aroma final da bebida, o que depende, dentre outros fatores, da concentração em que ele está presente e principalmente de seu poder odoríferico.

A diferença mais acentuada foi para o café conilon, na torra clara, na faixa de tempo inicial (1,608 a 6,192 min.), onde não foram encontrados 13 compostos, presentes nos cafés arábica, entre eles o odorante potente butan-2,3-diona.

A concentração das cetonas, assim como de aldeídos presentes no café, diminui com o aumento do grau de torra. A pentan-2,3-diona (aroma semelhante ao de manteiga) foi encontrada em concentrações maiores nos cafés arábica e nas torras claras; com exceção do café acaíá; o mesmo comportamento foi observado para a butan-2,3-diona.

A literatura (MOREIRA, DE MARIA, TRUGO, 2000) relata um odor de manteiga mais intenso na bebida do café arábica do que na do café robusta. Tal fato foi atribuído às qualidades e aos valores de odor ativo mais elevados da butan-2,3-diona e da pentan-2,3-diona na bebida do café arábica.

A β -damascenona, uma das substâncias que apresentaram os maiores valores de odor ativo nas bebidas produzidas a partir dos cafés arábica e robusta torrados, apresenta aroma de chá, frutas e flores (NASCIMENTO et al, 2007). A β -damascenona apresenta um VAO alto, o

que impacta consideravelmente na atividade total dos odorantes potentes para as amostras estudadas, mas devido à sua pouca solubilidade ela não tem o impacto esperado no flavor da bebida.

Para as amostras analisadas, as cetonas: 1-hidroxiopropanona, 3-hidroxiбутан-2-ona, 1-(acetoxi)-2-propanona (acetoxiacetona), butan-2,3-diona e 1-hidroxiбутан-2-ona, estavam presentes em maior concentração em todas as amostras. A quantidade de cetonas encontradas nas amostras de café arábica variou de 5,33% (topázio-TE) a 10,45% (catuaí amarelo cerrado-TM), para o café conilon a variação foi de 1,65% na torra clara, para 7,51% na torra escura.

As pirazinas são compostos característicos de alimentos submetidos a tratamento térmico (DE MARIA, TRUGO, MOREIRA, 1999). Foram identificadas 3 pirazinas consideradas odorantes potentes: 3,5-dietil-2-metilpirazina (nozes, carne assada, vegetais, matéria torrada), 3-etil-2,5-dimetilpirazina (matéria queimada, batata, terra), pentan-2,3-diona (óleo, manteiga), 2,3-dietil-5-metilpirazina (mofo, matéria torrada, nozes, batata, avelã), nas amostras. Os compostos 2,6-dimetilpirazina, 2,5-dimetilpirazina e 2-etil-6-metilpirazina foram encontrados em maior concentração nas amostras. De maneira geral, o conteúdo de pirazinas diminuiu da torra clara para a escura, exceto para o café conilon, onde foi maior na torra média.

Os furanos são compostos heterocíclicos que incluem funções como aldeídos, cetonas, ésteres, alcoóis, ésteres, ácidos e tióis (DE MARIA, TRUGO, MOREIRA, 1999). Nas amostras estudadas, a quantidade de furanos foi elevada, para os cafés arábica variou de 24,51% (topázio - TC) a 40,27% (acaiá - TM), na amostra conilon a variação foi de 6,29 % para a torra clara a 31,37% na torra média. Grande parte dessa quantidade é referente ao álcool furfurílico, mas esse composto não é considerado de impacto para o aroma final da bebida porque seu limiar de detecção odorífica (LDO) é relativamente elevado. Para todas as amostras a torra média foi a que apresentou a maior quantidade de furanos.

Nas amostras analisadas foram identificadas a piridina e três derivados: 2-metilpiridina, 1-acetil-1,4-diidropiridina e a 2-acetilpiridina. As quantidades de piridinas foram maiores nos cafés submetidos à torrefação forte. As piridinas apresentam propriedades sensoriais peculiares, sendo associadas a um odor desagradável.

Os odorantes potentes encontrados nas amostras de café analisadas estão listados na Tabela 34 e apresentam as seguintes características sensoriais: 4-vinilguaiacol (cravo-da-índia, matéria torrada, fumaça), 2-metilbutanal (fruta, cacau torrado ou café), 3-metilbutanal (fruta, chocolate, matéria queimada), 3-etil-2,5-dimetilpirazina (odor de terra, matéria torrada), 2,3-dietil-5-metilpirazina (odor de terra, nozes e matéria torrada), 3,5-dietil-2-metilpirazina (notas verdes e de nozes), hexanal (grama, fruta), guaiacol (fumaça, matéria queimada, fenol, remédio), p-etilguaiacol (fumaça, matéria queimada, fenol, remédio), ácido isovalérico (chulé), entre outros.

O valor da atividade total desses odorantes foi calculado para todas as amostras nas torras clara, média e escura. As cultivares catuaí amarelo do sul e do cerrado e topázio apresentaram maior atividade odorífica e o mesmo foi observado para a cultivar conilon. As cultivares acaiaí e mundo novo apresentaram atividade odorífica menor. A β -damascenona apresenta um VAO alto, o que impacta consideravelmente na atividade total dos odorantes potentes para as amostras estudadas. Para a amostra catuaí amarelo (cerrado), a torra escura se destacou apresentando um VAO de 311,43.

É possível diferenciar as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* no geral, normalmente o café conilon (*Coffea canephora*) tem mais β -damascenona. As variedades arábicas não se diferenciam.

Na avaliação sensorial, o atributo fragrância/aroma foi bem avaliado para todas as amostras. Cabe ressaltar que a avaliação sensorial não foi realizada com o café conilon, pois o protocolo de avaliação SCAA, é realizado para cafés arábica.

Tabela 33. Compostos voláteis das amostras de café, identificados por GC-EM.

Compostos	TR (min)	Cerrado						Sul de Minas									Conilon		
		Acaia			Catuaí Amarelo			Topázio			Catuaí Amarelo			Mundo novo					
		TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE
Acetaldeído	1,608	x	0,06	0,03	0,06	0,02	0,01	x	x	x	0,01	0,01	x	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	x
Butanal	2,108	0,28	0,66	0,54	0,41	0,23	0,11	0,29	4,83	0,04	0,11	0,12	0,08	0,97	0,51	0,04	0,02	0,41	0,01
Butan-2,3-diona	2,167	0,45	0,81	0,52	0,85	0,54	0,37	0,38	0,13	0,21	0,44	0,42	0,43	0,82	0,39	0,16	0,59	0,45	0,03
2-metilfurano	2,275	x	0,03	0,41	0,03	0,06	0,07	0,01	x	0,04	0,03	0,05	0,08	0,08	0,24	0,05	x	0,09	0,11
Butan-2-ona	2,442	0,14	0,50	0,69	0,25	0,39	0,38	0,13	0,08	0,25	0,20	0,31	0,61	0,39	0,44	0,15	x	0,33	x
Acetato de etila	2,550	x	x	x	0,03	0,02	0,01	x	x	x	0,01	0,02	0,02	x	x	0,01	x	0,03	x
3-metilbutanal	2,867	0,65	0,94	0,56	0,85	0,63	0,48	0,53	0,08	0,26	0,50	0,58	0,57	0,76	0,65	0,22	0,01	0,64	0,03
2-metilbutanal	2,958	1,18	1,27	0,73	1,35	0,82	0,49	0,80	0,08	0,26	0,79	0,61	0,57	1,56	0,96	0,24	0,02	0,82	0,04
1-hidroxiopropanona	3,133	1,38	0,63	0,48	0,91	0,61	0,12	0,55	0,02	0,07	0,65	0,16	0,14	1,73	0,74	0,35	x	0,29	0,21
Pentan-2,3-diona	3,275	1,30	1,51	0,32	1,55	1,16	0,55	0,96	0,80	0,25	1,28	0,82	0,40	1,37	0,87	0,19	0,02	0,62	0,07
Pentan-2-ona	3,517	0,06	0,07	0,07	0,05	0,07	0,08	0,04	0,04	0,06	0,05	0,07	0,12	0,05	0,08	0,05	x	0,08	0,02
Pentan-3-ona	3,583	0,05	0,18	0,03	x	0,06	0,05	0,04	x	0,03	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,03	x	0,06	x
3-hidroxiбутan-2-ona	3,892	0,79	0,47	0,74	0,08	0,95	0,48	0,40	0,38	0,25	0,71	0,72	0,43	0,76	0,85	0,47	0,02	0,68	0,40
1-metil-1H-Pirrol	3,983	0,02	0,62	0,56	0,27	0,30	0,37	0,26	0,13	0,14	0,16	0,21	0,32	0,68	0,59	0,25	x	0,28	0,11
Metilbenzeno	4,392	3,10	2,48	1,37	3,30	1,38	0,95	2,04	0,36	0,55	1,46	1,57	1,02	2,94	1,81	0,89	0,12	0,55	0,10
1H-pirrol	4,433	0,73	x	0,34	0,71	0,56	0,84	0,04	0,11	0,36	0,33	0,48	0,67	x	0,01	0,37	0,09	0,73	0,60
Pent-3-en-2-ona	4,708	0,05	0,01	0,05	0,13	0,15	0,16	0,12	0,06	0,10	0,13	0,16	0,21	0,04	0,11	0,04	x	0,15	0,08
Pirazina	4,850	0,25	0,52	0,69	0,13	0,72	0,74	0,28	0,33	0,39	0,74	0,74	0,87	0,61	0,61	0,29	0,02	0,23	0,55
Hexan-2,3-diona	5,017	0,19	0,23	0,14	0,09	0,16	0,16	0,06	x	0,08	0,15	0,16	0,11	0,15	0,15	0,09	x	0,92	0,07
1-hidroxiбутan-2-ona	5,108	0,34	0,36	0,16	0,02	0,04	0,11	0,12	1,88	x	0,44	0,25	0,06	0,67	0,41	0,13	x	0,28	0,20
Hexanal	5,592	0,09	0,01	0,03	0,08	0,04	0,01	0,32	0,06	0,01	0,10	0,03	x	0,10	0,06	0,04	0,10	0,06	x
3-metilbut-2-en-1-ol	5,650	0,05	x	x	0,61	0,14	0,1	0,24	0,02	x	0,03	x	x	0,68	0,12	x	x	x	x
1-etil-1H-pirrol	5,692	x	x	0,03	0,02	0,02	0,05	x	x	0,04	0,03	0,02	0,08	x	x	0,06	x	0,05	0,03
Ciclopentanona	5,875	x	0,34	2,42	0,05	0,11	0,22	0,68	0,06	0,15	0,08	0,14	0,20	0,07	0,04	0,10	x	0,10	0,17
3-hidroxi-pentan-2-ona	5,975	0,37	x	x	0,67	0,81	0,51	x	0,13	x	1,01	0,82	0,38	0,68	x	x	0,06	0,64	0,35
2-metiltetrahidrofuran-3-ona	6,075	2,87	3,76	x	3,19	3,32	2,17	1,16	2,03	1,45	3,78	2,80	1,71	2,42	4,62	2,46	0,22	1,93	0,72
Piridina	6,192	0,25	3,51	7,78	2,54	2,91	4,67	1,2	1,95	3,56	0,98	2,99	7,69	0,56	1,61	2,05	0,15	2,03	3,11

Continuação da Tabela 33.

2-furanocarboxialdeído (Furfural)	6,767	4,69	5,52	0,81	5,05	3,97	1,80	1,92	3,48	1,25	1,49	3,35	1,38	4,53	2,39	0,63	0,66	2,50	1,16
4-metiltiazol	7,542	1,20	0,30	0,30	0,03	0,05	0,05	x	x	0,03	0,04	0,05	0,05	0,01	0,10	x	x	0,12	0,04
Furan-2,5-diona (Anidrido maleico)	7,592	0,68	1,14	0,69	1,41	1,19	0,40	1,20	0,30	0,19	1,98	0,78	0,28	2,85	0,19	0,13	0,16	0,83	0,36
Metilpirazina	7,667	3,51	2,50	1,65	5,04	2,92	2,66	4,09	3,37	2,60	4,03	3,14	3,16	3,53	4,12	2,13	0,95	3,12	2,24
2-furanometanol (Álcool fufurílico)	7,925	22,59	20,07	26,45	17,02	13,79	16,34	12,04	12,27	14,68	14,79	18,54	14,74	22,30	22,44	15,72	3,28	13,76	14,16
1-(acetoxi)-2-propanona (acetoxiacetona)	8,550	0,88	3,25	2,66	1,68	3,06	0,96	0,57	2,07	2,12	1,36	2,36	1,94	1,63	2,48	1,72	0,41	1,00	x
Ciclopenten-1,3-diona	8,650	1,85	x	x	0,36	0,25	x	0,95	x	x	0,54	0,12	x	1,21	x	x	0,03	0,15	x
2-Furanometanotiol (furfuril mercaptana)	8,942	0,14	0,25	0,14	0,07	0,08	0,06	0,06	0,10	0,05	0,08	0,11	0,07	0,07	0,10	0,08	0,10	0,13	0,06
1-(2-furanil)-etanona (2-acetilfurano)	10,067	1,02	2,26	1,37	x	1,75	2,27	2,91	2,07	x	X	x	x	1,03	0,97	0,76	x	x	x
Ác. 3-metilbutanóico (ácido isovalérico)	10,125	4,56	3,37	2,09	x	x	x	2,90	2,07	x	0,76	0,58	0,17	3,48	2,82	1,66	0,50	x	0,48
2-metilpiridina	10,242	x	x	0,02			0,06		x	0,03			0,09			0,03	x	x	0,09
Ác. 2-metilbutanóico	10,467	1,01	x	0,26	0,60	0,44	x	1,03	x	x	0,64	0,43	0,15	0,82	0,45	0,58		0,35	0,43
3,5-dimetil-2(3H)-furanona (Butirolactona)	10,583	x	x	x	0,30	0,41	x	0,06	0,79	x	X	x	x	x	0,25	0,06	0,03	0,38	x
Hexan-2,5-diona	10,858	x	x	x	x	0,18	x	0,01	0,01	0,1	0,19	0,43	x	x	0,01	x	0,22	x	0,22
Etilpirazina	11,275	1,20	1,54	0,27	1,43	1,19	1,28	1,47	1,06	1,09	1,56	1,32	1,16	1,60	1,21	0,86	0,42	1,52	1,87
2,6-dimetilpirazina	11,575	2,62	2,48	2,14	3,61	2,34	2,29	4,15	2,52	2,95	3,65	2,61	5,58	3,13	2,75	1,65	1,01	2,30	1,94
2,5-dimetilpirazina	11,650	2,62	1,58	0,32	3,77	0,96		3,47	2,52	2,94	3,53	2,60		3,09	3,02	1,28	1,00	2,10	1,94
2,3-dimetilpirazina	11,967	0,31	1,28	0,40	0,69	0,54	0,60	0,89	0,60	0,53	0,76	0,63	0,55	4,42	0,61	0,52	0,22	0,71	0,71
5-metil-2-furanometanol	12,075	0,54	x	x	0,39	0,02	x	0,74	0,11	x	X	x	x	0,58	0,05	0,89	0,09	0,12	x
5-metil-2-furanocarboxialdeído (5-metilfurfural)	12,083	3,71	6,36	1,52	4,72	7,45	3,70	1,68	3,87	3,32	7,39	3,58	2,74	0,58	3,64	0,88	1,02	7,45	1,74
1-acetoxibutan-2-ona	12,617	0,26	0,55	0,62	0,60	0,58	x	0,44	0,01	x	1,15	1,65	x	0,54	0,86	0,51	x	x	x
2-metil-tetrahidrotiofen-3-ona	12,875	0,22	0,12	x	x	x	x	0,16	0,03	x	X	x	x	0,11	0,12	x	x	x	x
2-furfurilmetilsulfeto	12,883	x	0,12	0,51	x	x	x	0,16	0,45	x	X	x	x	x	0,32	0,71	x	x	0,88
Fenol	13,158	0,12	x	x	x	0,12	0,86	x	x	1,25	0,31	0,71	1,73	0,18	x	1,28	0,08	0,61	2,49
2,5-dimetil-3(2H)-furanona	13,317	0,14	0,28	0,21	0,49	0,76	0,49	0,35	0,68	0,44	0,82	0,78	0,43	0,26	0,90	x	0,11	0,60	0,52

Continuação da Tabela 33.

Acetato de furfurila	13,342	0,47	1,38	2,39	1,74	2,27	3,70	0,96	2,41	5,36	1,60	3,02	3,49	0,82	1,82	2,32	0,17	1,39	1,86
2-tiofenocarboxaldeído	13,475	0,23	0,52	0,29	x	x	x	0,13	0,01	x	x	x	x	0,18	0,12	x	x	x	x
1-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	14,217	0,47	0,96	0,48	0,69	1,59	1,54	0,48	1,52	1,55	0,69	1,49	1,27	0,68	1,09	0,66	0,49	0,92	0,99
1-(2-furil)-1-propanona	14,330	0,25	0,18	0,30	0,31	x	0,45	0,06		0,42	0,54	0,46	0,43	0,07	0,19	x	x	x	0,33
2,5-diidro-3,5-dimetil-furan-2-ona	14,383	x	0,14	0,30	x	x	x	0,07	0,02	x	x	x	x	x	0,19	0,51	x	x	x
1-acetil-1,4-diidropiridina	14,508	0,75	0,62	0,65	0,72	0,77	0,6	0,72	0,76	0,76	0,62	0,68	0,81	0,54	0,59	0,67	0,37	0,84	1,13
2-acetilpirazina	15,075	0,28	0,19	0,10	0,39	x	0,44	x	0,76	0,24	0,53	0,25	0,41	x	x	0,10	0,14	0,45	x
2-etil-6-metilpirazina	15,133	1,10	0,95	0,77	1,57	1,30	1,29	2,04	0,76	1,61	1,83	1,52	1,47	1,81	1,21	0,76	0,51	1,42	1,06
2-etil-3-metilpirazina	15,383	0,50	0,37	x	0,69	x	x	0,48	0,61	x	0,76	0,19	x	1,09	0,56	0,63	x	0,85	x
2-etil-5-metilpirazina	15,492	0,71	0,45	0,52	2,51	1,71	0,92	0,84	0,61	1,08	1,15	0,92	1,10	0,87	0,47	x	0,44	1,15	0,67
Trimetilpirazina	16,042	0,96	0,89	0,40	0,39	0,27	0,72	1,41	1,41	0,79	1,13	0,84	0,66	0,88	0,58	0,38	0,44	0,89	0,68
2-acetil-5-metilfurano	16,092	x	x	0,32	0,17	0,21	0,26	0,07	0,02	0,36	0,18	0,25	0,31	0,08	0,24	x	x	0,15	0,23
1-(5-metil-2-furil)-propanona	16,467	0,16	0,28	0,18	0,24	0,23	0,30	0,13	0,15	x	x	x	x	0,19	0,28	0,28	x	x	x
1H-pirrol-2-carboxaldeído (2-formilpirrol)	16,875	0,73	0,76	x	x	0,70		0,48	0,56	0,21	x	0,28	x	0,68	0,85	0,43	0,18	0,64	0,18
2-furfurilfurano	16,900	x	x	0,71	x	0,54	0,85	0,01	0,56	1,16	0,29	0,84	1,02	x	x	0,44	x	0,22	0,87
2,3-dimetilciclopent-2-enona	17,117	x	0,25	0,27	x	0,11	0,30	x	x	0,33	x	0,26	0,31	x	x	0,46	x	0,17	0,42
1-(2-furil)-propan-2-ona	17,267	x	x	x	0,38	0,60	0,61	x	x	0,58	0,43	0,68	0,52	x	x	x	x	0,32	0,59
1-(2-furil)-butan-3-ona (furfurilacetona)	17,275	x	0,14	0,15	0,24	0,33	0,41	x	0,21	0,53	0,16	0,43	0,40	0,05	0,10	0,25	x	x	0,25
2-metoxifenol (Guaiacol)	17,442	0,09	0,17	0,24	0,42	0,57	1,35	0,35	0,89	1,98	0,55	1,10	2,20	0,29	1,21	1,55	0,24	1,34	4,47
2-acetil-1-metilpirrol	17,808	0,17	0,41	0,55	0,47	0,68	1,01	0,23	0,58	1,05	0,49	0,87	1,05	0,19	0,52	0,43	0,10	0,51	0,76
3-etil-2,5-dimetilpirazina	18,992	0,70	0,32	0,33	1,47	0,99	0,87	1,80	1,26	1,16	1,54	1,04	0,92	0,80	0,88	0,71	0,60	1,14	0,90
2-acetilpirrol	19,092	1,24	0,41	1,48	0,47	0,93	1,05	0,78	0,61	1,59	0,41	1,09	1,22	0,82	1,44	1,76	0,31	1,09	0,61
Diidro-2-metil-3(2H)-tiofenona	19,225	x	x	x	0,11	0,27	0,19	x	x	0,19	0,35	0,19	0,15	x	x	x	x	x	x
Álcool fenético	19,433	0,62	0,19	0,18	0,83	0,47	0,36	0,66	0,21	0,46	0,77	0,45	0,31	0,19	0,25	x	x	0,98	0,30
2-acetil-3-metilpirazina	19,558	1,06	0,30	0,18	0,80	0,81	x	0,96	0,60	x	0,84	0,87	0,72	0,92	0,46	0,38	0,40	x	x
2-metil-5-propilfurano	20,358	x	0,17	0,18	0,09	0,19	x	0,06	0,13	x	0,19	0,20	x	x	x	0,33	x	x	x
2-hidroxi-3-etil-ciclopent-2-en-1-ona (Etilciclopentenolona)	20,992	0,05	x	0,23	0,28	0,57	0,89	0,06	0,22	0,86	0,49	0,87	0,83	0,15	0,30	1,52	x	0,56	0,39
5-metil-2-furfurilfurano	21,542	x	0,12	0,52	0,13	0,22	0,55	0,19	0,27	0,80	0,18	0,32	0,75	x	0,12	0,63	x	0,23	0,76

Continuação da Tabela 33.

5-metil-2-furfurilfurano	21,542	x	0,12	0,52	0,13	0,22	0,55	0,19	0,27	0,80	0,18	0,32	0,75	x	0,12	0,63	x	0,23	0,76
2-alilfuroato	21,600	x	0,21	x	0,30	0,33	0,30	x	x	x	0,37	0,31	x	x	0,19	x	x	0,24	x
2-tiofenometanol	21,617	x	x	x	0,13	0,14	0,10	x	x	0,15	0,13	0,12	x	x	x	x	x	0,13	x
Furfurilpirrol	21,717	0,25	0,50	0,89	0,63	1,13	1,28	0,47	0,66	1,66	0,86	1,32	1,27	0,27	0,85	0,89	0,31	1,06	1,12
2-acetilpiridina	21,733	x	x	x	x	0,14	0,13	x	x	0,11	0,15	0,15	0,03	x	x	x	0,02	0,15	0,27
1-etil-1H-pirrol-2-carboxaldeído	21,850	0,06	x	x	0,16	0,18	x	x	0,15	x	0,16	0,11	x	x	0,08	0,10	0,05	0,21	x
2,3-dietil-5-metilpirazina	21,908	x	0,11	x	0,09	0,15	0,25	0,28	x	0,25	0,16	0,14	0,11	x	x	x	0,05	0,24	0,03
Etilmaltol	21,925	0,25	0,39	0,25	0,30	0,47	0,43	x	x	x	x	x	x	0,24	0,27	x	0,01	0,48	0,27
3,5-dietil-2-metilpirazina	22,200	x	x	x	0,35	0,21	0,23	0,30	0,58	0,29	0,42	0,20	0,21	x	x	x	0,17	0,37	0,39
Benzoacetaldéido	22,367	x	x	x	0,53	0,36	0,42	x	x	0,47	x	x	x	x	x	x	0,15	0,51	0,76
2-acetil-3-etilpirazina	23,242	x	x	0,10	0,19	0,27	0,30	0,10	0,16	0,24	x	x	x	0,05	0,10	0,19	0,17	0,35	x
3-fenilfurano	23,433	0,05	0,11	x	0,14	0,19	0,20	0,06	0,21	0,14	0,15	0,15	0,12	0,01	0,07	x	x	0,21	x
2,3-diidrobenzofurano	24,375	x	x	0,15	0,35	0,30	x	0,86	x	x	0,34	0,30	x	x	x	0,57	0,11	0,37	x
4-etil-2-metoxifenol (p-etilguaiaicol)	26,483	x	0,32	1,44	0,06	0,42	1,30	x	x	1,66	0,21	0,77	1,65	0,22	0,96	1,14	0,15	1,49	x
1H-indol	27,308	0,34	0,18	0,40	0,82	0,46	0,55	0,62	0,48	0,62	0,55	0,47	0,58	0,19	0,24	0,76	0,29	0,68	1,00
Difurfuriléter	27,600	x	0,34	0,95	0,17	0,30	1,15	0,13	0,58	1,55	0,15	0,64	1,50	0,08	0,40	1,38	0,03	0,43	1,22
2-metoxi-4-vinilfenol (viniguaiaicol)	28,092	4,42	3,15	1,72	3,94	2,32	2,26	10,38	3,49	1,99	3,75	2,10	1,41	2,68	1,94	1,63	3,84	5,54	3,52
2-metilcromona	30,642	0,34	0,17	0,16	0,39	0,35	0,43	0,36	0,20	0,40	0,38	0,21	0,28	0,22	0,29	0,27	0,19	0,74	0,61
Dodecano	31,258	0,28	0,26	0,12	0,33	0,18	0,14	0,28	0,25	0,17	0,19	0,16	0,17	0,12	0,08	0,24	0,08	0,20	0,18
Betadamasconona	31,662	0,12	0,17	0,05	0,14	0,19	0,22	0,20	0,10	0,07	0,11	0,15	0,08	0,05	0,04	0,03	0,11	0,20	0,11
1-furfuril-2-formilpirrol	32,958	0,20	0,44	0,37	0,16	0,41	0,40	0,12	0,66	0,50	0,28	0,61	0,11	0,33	0,51	0,71	0,20	0,77	0,40
1-Furfuril-2-acetil pirrol	35,633	x	0,11	0,12	x	0,09	0,17	x	0,18	0,14	0,05	0,17	0,17	0,03	0,12	0,23	0,02	0,21	0,21
Heptadecano	43,433	0,12	0,15	1,07	0,47	0,15	0,11	0,10	0,06	0,83	0,20	0,22	1,16	0,07	0,25	0,22	0,33	0,18	x
6,10-dimetilundeca-2-ona	49,150	x	x	0,08	0,22	0,11	0,08	0,43	x	x	0,11	0,04	x	x	x	x	x	0,09	x
Cafeína	50,725	2,36	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,54	0,07	0,24	0,11	0,05	0,23	0,16	0,05	0,68	4,98	0,24	0,10
Palmitato de metila	51,883	0,19	0,07	0,54	0,13	0,15	0,35	x	x	x	0,11	0,16	0,50	0,15	0,02	0,35	12,33	0,24	0,64
Palmitato de etila	54,133	0,12	0,01	0,08	x	0,06	x	0,29	0,03	x	0,03	x	x	0,18	x	0,32	x	0,10	x
Ác. Palmítico	53,692	0,57	0,06	0,62	0,69	0,70	1,62	x	x	x	1,06	1,34	3,47	0,38	0,02	1,61	4,03	3,57	3,96

Valores expressos em % relativa; TC = Torra Clara; TM = Torra Média; TE = Torra Escura.

Tabela 34. Odorantes de forte impacto detectado nas torras clara, média e escura, para todas as amostras de café analisadas e o valor da atividade odorífica, para cada torra.

Compostos	LDO	Valor de atividade odorífica relativa																	
		Cerrado						Sul de Minas									Conilon		
		Acaiaá			Catuaí Amarelo			Topázio			Catuaí Amarelo			Mundo novo					
TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE	TC	TM	TE		
Butan-2,3-diona	4,40	#0,10	0,18	0,12	0,19	0,12	0,08	0,09	0,03	0,05	0,10	0,10	0,10	0,19	0,09	0,04	0,00	0,10	0,01
3-metilbutanal	0,35	1,86	2,69	1,60	2,43	1,80	1,37	1,51	0,23	0,74	1,43	1,66	1,63	2,17	1,86	0,63	0,03	1,83	0,09
2-metilbutanal	1,30	0,91	0,98	0,56	1,04	0,63	0,38	0,62	0,06	0,20	0,61	0,47	0,44	1,20	0,74	0,18	0,02	0,63	0,03
Pentan-2,3-diona	30,19	0,04	0,05	0,01	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,01	0,04	0,03	0,01	0,05	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00
Hexanal	0,49	0,18	0,02	0,06	0,16	0,08	0,02	0,65	0,12	0,02	0,20	0,06	0,00	0,20	0,12	0,08	0,20	0,12	0,00
Ác. 3-metilbutanóico (ácido isovalérico)	4,50	1,01	0,75	0,46	0,00	0,00	0,00	0,64	0,46	0,00	0,17	0,13	0,04	0,77	0,63	0,37	0,11	0,00	0,11
2-furfurilfurano	0,16	0,00	0,00	4,44	0,00	3,38	5,31	0,06	3,50	7,25	1,81	5,25	6,38	0,00	0,00	2,75	0,00	1,38	5,44
2-metoxifenol (Guaiacol)	12,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05	0,11	0,03	0,07	0,17	0,05	0,09	0,18	0,02	0,10	0,13	0,02	0,11	0,37
3-etil-2,5-dimetilpirazina	0,16	4,38	2,00	2,06	9,19	6,19	5,44	11,25	7,88	7,25	9,63	6,50	5,75	5,00	5,50	4,44	3,75	7,13	5,63
2,3-dietil-5-metilpirazina	0,09	0,00	1,22	0,00	1,00	1,67	2,78	3,11	0,00	2,78	1,78	1,56	1,22	0,00	0,00	0,00	0,56	2,67	0,33
3,5-dietil-2-metilpirazina	0,09	0,00	0,00	0,00	3,89	2,33	2,56	3,33	6,44	3,22	4,67	2,22	2,33	0,00	0,00	0,00	1,89	4,11	4,33
4-etil-2-metoxifenol (p-etilguaiacol)	50,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00
Atividade total dos odorantes potentes sem a β-damascenona		8,49	7,91	9,36	17,98	16,30	18,10	21,33	18,83	21,72	20,48	18,07	18,11	9,61	9,09	8,65	6,57	18,12	16,33
β-damascenona	0,00075	160,00	226,67	66,67	186,67	253,33	293,33	266,67	133,33	93,33	146,67	200,00	106,67	66,67	53,33	40,00	146,67	266,67	146,67
Atividade total dos odorantes potentes		168,49	234,58	76,03	204,65	269,63	311,43	288,00	152,16	115,05	167,15	218,07	124,78	76,28	62,42	48,65	153,24	284,79	163,00

*LDO = limiar de detecção odorífica; #VAO = valor de atividade odorífica relativa (calculado dividindo-se a concentração relativa do composto (apresentada na tabela 8) pelo LDO.); TC = Torra Clara; TM = Torra Média; TE = Torra Escura.

6. Conclusões

As análises de fenóis totais indicaram teores mais elevados para o café conilon, esses compostos corroboram com os teores de ácidos clorogênicos encontrados, principalmente para a torra clara. Nas análises de proantocianidinas, o café mundo novo apresentou teores mais elevados entre as amostras. Esses compostos apresentaram a variação mais significativa em função da torra e não da cultivar do café.

A bebida do cultivar conilon, comparada na mesma torra com a bebida dos quatro cultivares do *Coffea arabica*, apresentou valores mais elevados para sólidos solúveis, pH a 25°C e 96°C, material solúvel em H₂SO₄, compostos fenólicos totais, cafeína, ácido cafêico e melhor atividade antioxidante, com destaque para a torra clara. O maior valor de pH para o café conilon tem sua importância, já que a acidez é um atributo desejável em alguns países e noutros não. Maior pH, mais sólidos solúveis e menor preço justificam o emprego do café conilon na formulação de blends de cafés e em cafés solúveis.

Os cultivares catuaí amarelo do Cerrado Mineiro e do Sul de Minas não se diferenciam, quando analisados o teor de sólidos solúveis, pH a 25°C e 96°C, material solúvel em H₂SO₄, hidroxilas carboxílicas e totais, compostos fenólicos totais, compostos bioativos: trigonelina, ácidos clorogênicos, ácido cafêico e cafeína e atividade antioxidante.

Os cultivares apresentam atividade antioxidante bastante satisfatória quando se aplica a metodologia fundamentada na reação com o radical DPPH[•]. A atividade antioxidante dos cafés é destacada na torra clara, sendo maior no café conilon. Essa propriedade é reduzida em função do aumento do grau de torra, o que pode ser relacionado com a redução dos ácidos clorogênicos e do teor de compostos fenólicos.

Nas análises por CLAE, a torra escura evidencia uma degradação acentuada dos compostos bioativos, principalmente a trigonelina, e os ácidos clorogênicos. O conteúdo de cafeína sofreu pouca alteração com o aumento do rigor da torra. O café conilon apresentou

teores mais elevados de ácidos clorogênicos, na torra clara, que os cafés arábica, já para a cafeína, o café conilon apresentou valores 2 vezes maior, comparado com as demais amostras.

As análises por CLAE-EM permitem inferir que as quatro cultivares de *Coffea arabica* e a cultivar de *Coffea canephora* apresentam semelhanças quando analisados os cromatogramas de íons totais para as três torras. As espécies podem ser distinguidas pelo alto conteúdo de feruolquinidas, especialmente na torra média.

Foi possível detectar substâncias conhecidas, como cafeína, ácido cafêico, cafeoilquinidas, ácidos cafeoilquínicos, como também substâncias não relatadas na literatura, como isobutilamina, N-metilpirrolidin-2-ona, ácido 2,2-diidroxiacético, para a bebida do café. Muitos compostos não puderam ser identificados, mas foi possível sugerir fórmulas moleculares para alguns deles.

A CLAE-EM permitiu ainda demonstrar que as amostras de café arábica e robusta apresentam os mesmos flavorantes. Entretanto, nos cafés arábicas a concentração de cada flavorante é similar e bem diferente daquela observada para o mesmo flavorante no café conilon. Esta constatação sugere que a concentração dos flavorantes é mais importante que a presença de substâncias diferentes para diferenciar as duas espécies.

Pela análise da CG-EM, foi observado que a composição de voláteis dos cultivares arábica é semelhante à do café conilon, sendo as variações entre a concentração dos compostos influenciadas principalmente pelo grau de torra. A diferença entre as duas espécies estaria mais na concentração dos odorantes do que em substâncias diferentes, tal como foi observado com respeito aos flavorantes da bebida.

Os grupos de compostos voláteis encontrados em maiores quantidade nas amostras de café arábica e conilon foram furanos, cetonas e pirazinas. Nas variações de torra, a torra média se mostra mais equilibrada na distribuição dos compostos, o que permite inferir que na torra clara não são formados todos os compostos que contribuem de forma positiva para o

aroma da bebida e na torra escura, esses compostos sofrem degradação ou volatilizam. A torra média, para todas as cultivares analisadas, mostra ser a que mais favorece positivamente a qualidade global da bebida do café, sendo a mais indicada para a preparação de bebidas. Dos 13 odorantes potentes encontrados nas amostras, a β -damascenona é o que mais contribuiu para a atividade odorífica total e apareceu em maior quantidade no conilon, o que permite diferenciar a cultivar conilon das cultivares arábica. Os compostos que aparecem em maior percentagem não influem consideravelmente para o impacto final do aroma.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIC, Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da indústria de café no Brasil – 2011**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#1389>. Acesso em: 17/dez/2011.
- ABIC, Associação Brasileira da Indústria de Café. **Influências da torra e moagem - Dicas de preparação de café**. 2009. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=39>> Acesso em: 10/07/2011.
- ABRAHÃO, S. A.; PEREIRA, R. G. F. A.; DUARTE, S. M. S. ; LIMA, A. R.; ALVARENGA, D. J.; FERREIRA, E. B. . Compostos Bioativos e Atividade Antioxidante Do Café. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 34, p. 414-420, 2010.
- ADAMS, R. P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy. Carol Stream, USA, **Allured Publishing Corporation**, 2001, 456 pp.
- AKIYAMA, M.; MURAKAMI, K.; IKEDA, M.; IWATSUKI, K.; KOKUBO, S.; WADA, A.; TOKUNO, K.; ONISHI, M.; IWABUCHI, H.; TANAKA, K. Characterization of flavor compounds released during grinding of roasted robusta coffee beans. **Food Science and Technology Research**, 2005, v.11, n. 3, 298-307.
- ALONSO-SALCES, R.M., GUILLOU, C., BERRUETA, L.A. Liquid chromatography coupled with ultraviolet absorbance detection, electrospray ionization, collision-induced dissociation and tandem mass spectrometry on a triple quadrupole for the on-line characterization of polyphenols and methylxanthines in green coffee beans. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, 2009, 23, 363-383.
- ALVES, C. Q; DAVID, J. M; DAVID, J. P; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.
- AMORIM, A.C.L., HOVELL, A.M.C., PINTO, A.C., EBERLIN, M.N., ARRUDA, N.P., PEREIRA, E.J., BIZZO, H.R., CATHARINO, R.R., FILHO, Z.B.M., REZENDE, C.M. Green and Roasted Arabica Coffees Differentiated by Ripeness, Process and Cup Quality via Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting. **Journal Brazilian Chemistry Society**, 20, 313-321, 2009.
- AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. de. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução / espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “headspace”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 21(1): 123-128, jan.-abr. 2001.
- ARGOLO, A. C.; SANT’ANNA, A. E.; PLETSCH, M.; COELHO, L. C. Antioxidant activity of leaf extracts from *Bauhinia monandra*. **Bioresource Technology**, 95 (2), 229-233, 2004.
- BAGGENSTOSS, J.; THOMANN, D; PERREN, R.; ESCHER, F. Aroma Recovery from Roasted Coffee by Wet Grinding. *Journal of Food Science*, 2010. 75, 9.
- BAHIA, SECRETARIA DA FAZENDA. Café - Manual de Procedimentos. Disponível em: <http://intranet.sefaz.ba.gov.br/tributacao/fiscalizacao/manual.pdf>. Acesso em: 13 de dezembro, 2011.

- BANDEIRA, R.D.C.C., **Desenvolvimento e validação de metodologia na detecção e quantificação de Ocratoxina A no café verde e torrado utilizando a técnica cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas aplicando os conceitos da metrologia química**. 2010. 134 f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2010.
- BICHO, N.C.; LEITÃO, A.E.; RAMALHO, J.C.; LIDON, F.C. Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. **European Food Research and Technology**, 233:303-311, 2011.
- BLUMBERG, S.; FRANK, O.; HOFMANN, T. Quantitative Studies on the Influence of the Bean Roasting Parameters and Hot Water Percolation on the Concentrations of Bitter Compounds in Coffee Brew. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58, 3720–3728, 2010.
- BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS W.; BERSET, C. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH[•] Free Radical Method. **LWT - Food Science and Technology**, 30, 609-615, 1997.
- BRAND-WILLIAMS W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, 28 (1), 25-30, 1995.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 16, de 24 de maio de 2010. **Diário Oficial da União – Seção 1**, 25 de maio de 2010.
- BROWNING, B. L. Methods of wood chemistry. New York: **Interscience Publishers**, v. 2, 882, p.1967.
- BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, 19: 99–104, 2004.
- 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**, 5, 87-96, 2010.
- CARVALHO, C. H. S. ; FAZUOLI, L. C. ; CARVALHO, G. R. ; GUERREIRO FILHO, O.; PEREIRA, A. A. ; ALMEIDA, S. R. ; MATIELLO, J. B. ; BARTHOLO, G. F. ; SERA, T. ; MOURA, W. M. ; MENDES, A. N. G. ; REZENDE, J. C. ; FONSECA, A. F. A. ; FERRO, M. A. G. ; FERRO, R. G. ; NACIF, A. P. ; SILVAROLLA, M. B. ; BRAGHINI, M. T. . Cultivares de café arábica de Porte Baixo. In: Carlos Henrique Siqueira de Carvalho. (Org.). **Cultivares de café origem, características e recomendações**. Brasília: Embrapa Café, 2008, v. 1, p. 157-226.
- CASAL, S.; OLIVEIRA, M. V.; FERREIRA, M. A. Development of an HPLC/diode-array detector method for simultaneous determination of trigonelline, nicotinic acid, and caffeine in coffee. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, 21(20), 3187-3195, 1998.
- CHARLTON, A. J.; FARRINGTON, W. H. H.; BRERETON, P. Application of ¹H NMR and Multivariate Statistics for Screening Complex Mixtures: Quality Control and Authenticity of Instant Coffee, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 3098-3103, 2002.
- CHARURIN, P.; AMES, J. M.; DEL CASTILLO, M.D. Antioxidant Activity of coffee Model Systems . **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 3751-3756, 2002.
- CHUN, S-S.; VATTEM, D. A.; LIN, Y-T.; SHETTY, K. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. **Process Biochemistry**, 40,809–816, 2005.

- CLARKE, R.J. MACRAE, R. Green coffee, Roast and Ground. In: **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. CABALLERO, B., TRUGO, L.C., FINGLAS, P. (Ed), 2ª edição Academic Press, v. 3, 1486-1489 p., 2003.
- CLIFFORD, M. N ; WILLSON, K.C. **Coffee; botany, biochemistry and production of beans and beverage**. London, Croom Helm, 1985, Wrigley G. - Coffee. London, Longman, 1988.
- CLIFFORD, M.N.; SUSAN KNIGHT, S.; SURUCU, B.; KUHNERT, N. Characterization by LC-MSⁿ of Four New Classes of Chlorogenic Acids in Green Coffee Beans: Dimethoxycinnamoylquinic Acids, Diferuloylquinic Acids, Caffeoyl-dimethoxycinnamoylquinic Acids, and Feruloyl-dimethoxycinnamoylquinic Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54, 1957-1969, 2006
- CROTTI, A. E. M; VESSECCHI, R; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Electrospray ionization mass spectrometry: chemical processes involved in the ion formation from low molecular weight organic compounds. **Química Nova**, 29, 2, 287-292. 2006.
- CZERNY, M.; GROSCH, W. Potent Odorants of Raw Arabica Coffee. Their Changes during Roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48, 868-872, 2000.
- CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSCH, W. Sensory Study on the Character Impact Odorants of Roasted Arabica Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47, 695-699, 1999.
- DE MARIA, C. A. B; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.
- DIAS, A.F. **A Reação de Maillard nos Alimentos e Medicamentos**. 2009.
- DUARTE, G.S.; PEREIRA A.A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, 118, 2010 851–855, 2010.
- DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; MENEZES., H. C.; SANTOS, M. H.; GOUVÊA, C. M. C. P. Effect of processing and roasting on the antioxidant activity of coffee brews. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 25(2): 387-393, abr.-jun., 2005.
- FARAH, A.; DONANGELO, C. M.. Phenolic compounds in coffee. **Braz. Journal of Plant Physiology**, 18(1):23-36, 2006.
- FARAH, A.; NEVES, D. F. DAS; TRUGO, L. C.; ROSENTHAL, A.; MODESTA, R. C. D. Compostos fenólicos em café torrado. In: **II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. 2001. Disponível em: <
http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/10820/534/155585_Art206f.pdf?sequence=1>
Acesso em: 20/11/2011.
- FAZUOLI, L. C. ; CARVALHO, C. H. S. ; CARVALHO, G. R. ; GUERREIRO FILHO, O.; PEREIRA, A. A. ; BARTHOLO, G. F. ; MOURA, W. M. ; SILVAROLLA, M. B. ; BRAGHINI, M. T. . Cultivares de café arábica de Porte Alto. In: Carlos Henrique Siqueira de Carvalho. (Org.). **Cultivares de café origem, característica e recomendações**. Brasília: Embrapa Café, 2008, v. 1, p. 227-254.
- FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Symposium (Lavras)*, v. 6, p. 36-41, 2008.
- FLAMENT, I. **Coffee Flavor Chemistry**. New York, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, 410 pp.

- FONSECA, A. F. A. ; FERRAO, R. G. ; FERRAO, M. A. G. ; VOLPI, P. S. ; VERDIN FILHO, A. C. ; FAZUOLI, L. C. . Cultivares de Café Robusta. In: Carlos Henrique Siqueira de Carvalho. (Org.). **Cultivares de café origem, características e recomendações**. Brasília: Embrapa Café, 2008, v. 1, p. 255-279.
- FRANK, O.; BLUMBERG, S.; KUNERT, C.; ZEHENBAUER, G.; HOFMANN, T. Structure Determination and Sensory Analysis of Bitter-Tasting 4-vinylcatechol Oligomers and Their Identification in Roasted Coffee by Means of LC-MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 1945-1954, 2007.
- FRANK, O.; ZEHENTBAUER, G.; HOFMANN, T. Bioresponse-guided decomposition of roast coffee beverage and identification of key bitter taste compounds. **European Food Research and Technology**, 222, 492-508, 2006.
- GARRETT, R.; VAZ, B. G.; HOVELL, A. M. C.; EBERLIN, M. N., REZENDE, C. M. Análise de cafés Arábica e Robusta por ESI (\pm) FT-ICR MS. **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2011. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T0599-1.pdf> . Accessed 04/06/2011 >.
- GINZ, M.; ENGELHARDT, U. H. Analysis of bitter fractions of roasted coffee by LC-ESIMS - new chlorogenic acid derivatives. **Colloque Scientifique International sur le Café**, 19th, 248, 2001.
- GODEFROOT, M.; SANDRA, P.; VERZELE, M.. New method for quantitative essential oil Analysis. **Journal of Chromatography**, v. 203, p. 325-35, 1981.
- GONÇALVES, A.M.O. **Influência dos defeitos dos grãos de café na percepção das características sensoriais das bebidas pelo consumidor**. 2006. 68 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia. Seropédica, RJ., 2006.
- GONÇALVES, R. M. F. **Estudo da inibição de tripsina por compostos fenólicos isolados de fontes naturais. Efeito antinutricional de bebidas comuns**. 2007. Tese de Mestrado. Departamento de Química Faculdade de Ciências da Universidade do Porto Escola de Engenharia da Universidade do Minho. Setembro 2007.
- GUERREIRO FILHO, O. ; SILVAROLLA, M. B. ; CARVALHO, C. H. S. ; FAZUOLI, L. C. . Características utilizadas para a identificação de cultivares de café. In: Carlos Henrique Siqueira de Carvalho. (Org.). **Cultivares de café origem, características e recomendações**. Brasília: Embrapa Café, 2008, v. 1, p. 141-155.
- HAGERMAN, A. E. **Tannin chemistry**. 2002. Disponível em: <<http://www.users.muohio.edu/hagermae/tannin.pdf> >. Acesso em: 12 jun. 2009.
- HASLAM, E. **Plant polyphenols: vegetable tannins revisited**; University Press: Cambridge, 1989.
- ICO – International Coffee Organization. **Exports by exporting countries to all destinations**. Dezembro, 2011. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/m1.htm>. >. Acesso em 10 jan. 2012.
- LEE, K-G; SHIBAMOTO, T. Analysis of volatile components isolated from Hawaiian green coffee beans (*Coffea arabica* L.). **Flavour and Fragrance Journal**, 17: 349–351, 2002.
- MAGA, J. A. Pyrroles in foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 29, 4, 1981.
- MATIELLO, J. B. **O café: do cultivo ao consumo**. Coleção do agricultor. Publicações Globo Rural. 1991.

- MAYER, F.; CZERNY, M.; GROSCH, W. Sensory study of the character impact aroma compounds of a coffee beverage. **European Food Research and Technology**, 211, 272-276, 2000.
- MAYER, F.; GROSCH, W. Aroma simulation on the basis of the odourant composition of roasted coffee headspace. **Flavour and Fragrance Journal**, 16: 180–190, 2001.
- MELO, W. L. B.; A importância sobre do grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. Embrapa. Disponível em: <<http://www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/>>. Acesso em 19 jul. 2008.
- MENDONÇA, J. C. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; AFONSO, R. J. C. F. Application of Electrospray Ionization-Mass Spectrometry To The Discrimination Of Green And Roasted Coffees By Species And Quality. In: **Handbook on mass spectrometry: instrumentation, data and analysis, and applications** (edited by J.K. Lang).p. 269-290. New York: Nova Publishers. 2009.
- MENDONÇA, J. C. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, M. Chemical characterisation of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, 111, 490-497, 2008.
- MICHAEL, N. C. Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. 79(3): 362-372, 1999.
- MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C.. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, 637-641, 2005.
- MOON, J-K; YOO, H.S.; SHIBAMOTO, T.. Role of Roasting Conditions in the Level of Chlorogenic Acid Content in Coffee Beans: Correlation with Coffee Acidity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57, 5365–5369, 2009.
- MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; CHANG, R.; NASCIMENTO, E. A.; OLIVEIRA, G. S.; SANTOS, N. C.. Análise química de café arábica (*Coffea arabica* L.) e grãos pretos, verdes e ardidos (PVA) submetidos a diferentes graus de torrefação. **Coffee Science**, Lavras, v. 2, n. 2, p. 97-111, jul./dez. 2007.
- MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, P. M.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra. **Química Nova**, 32, 327-331, 2009.
- MORAIS, S. A. L.; FERREIRA JÚNIOR, M. F.. Estudo da composição química café conilon (*C. canephora*) proveniente do cerrado mineiro. **Horizonte Científico**, 1, 1-23, 2007,
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; AQUINO, F. J. T.; CHANG, R. Composição química de cafés torrados do cerrado e do sul de Minas Gerais. **Ciência & Engenharia**, v. 16, n. 1/2, p. 9 - 15, jan. - dez., 2007b.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; AQUINO, F. J. T.; CHANG, R., NASCIMENTO, E. A.; OLIVEIRA, G. S.; SANTOS, N. C.; ROSA, G. M. Análise de compostos bioativos, grupos ácidos, e da atividade antioxidante do café arábica (*Coffea arabica*) do cerrado e de seu PVA submetidos a diferentes torras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 28 (Supl.): 198-207, dez., 2008.
- MOREIRA, R. F.; DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II. Compostos Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.195-205, 2000.

- MOURA, S.C.S.R.; VITALI, A.A.; ANJOS, V.D.A.; MORI, E.E.M.; NASCIMENTO, F.H.; SOLER, B. Obtenção de ciclos de torração de cafés brasileiros para guia prático de torrefações nacionais – parte I. **II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. 2001. Disponível em:
http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/10820/545/155585_Art216f.pdf?sequence=1
 Acesso em: 27/07/2011.
- MURIEL, P.; ARAUZ, J. Coffee and liver diseases. **Fitoterapia**, 81, 297-305, 2010.
- NASCIMENTO, E. A.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, P. M.; CHANG, R.; MORAIS, S. A. L.. Composição química do café conilon em diferentes graus de torrefação. **Ciência & Engenharia**, v. 16, n. 1/2, p. 17 - 21, jan. - dez. 2007.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; CHANG, R.; AQUINO, F. J. T. Constituintes voláteis e volatilizáveis do café torrado do cerrado e efeito da colheita e irrigação em sua composição. **Revista Ceres**, 49, (283), 295-307, 2002.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; ROCHA, R. S. Constituintes voláteis de cafés “gourmet” e mole do cerrado do triângulo mineiro em função da torra. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 23, 282-284, 2003.
- NASCIMENTO, P. M.. **Estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café conilon, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com café arábica**. p. 42-43. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- NEBESNY, E.; BUDRYN, G. Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. **European Food Research and Technology**, v. 217, n. 2, p. 157-163, 2003.
- NETO; E.; **Sobre Aromas & Sabores do café: Enzimáticos** – Postado em 2009, Disponível em: < <http://coffeetraveler.net/sobre-aromas-sabores-do-cafe-enzimaticos-1/> > Acesso em: 25/08/2009
- NETO; E.; **Sutilezas do ton-sur-ton da torra do café**. Postado em 30/11/2007 Disponível em: < <http://www.cafepoint.com.br/cadeia-produtiva/bebida-blends/sutilezas-do-tonsurton-da-torra-do-cafe-41147n.aspx> > Acesso em: 10/09/2010
- NUNES, A. M. L.; SOUZA; F. F.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, J. C. F.; PEQUENO, P. L. L.; COSTA, R.S.C.; VENEZIANO, W.; **Os cultivares do café: Cultivo do Café Robusta em Rondônia** - Cultivares Embrapa Rondônia, Sistemas de Produção, Dez., 2005, Disponível em:
 <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CultivodoCafeRobustaRO/cultivares.htm> > Acesso em: 30/08/2010.
- OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; COULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S.; Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, vol. 32, 3, 689-702, 2009a.
- OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A.; EBERLIN, M. N.; CORDELLO, H. M. A. B.; Sensory evaluation of black instant coffee beverage with some volatile compounds present in aromatic oil from roasted coffee. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 29, 1 Campinas jan./mar. 2009b.
- OLIVEIRA, G. S. **Comparação química dos grãos (*Coffea arábica*), sadio e seus PVA (pretos, verdes e ardidos) oriundos do Sul de Minas e do Cerrado Mineiro, submetidos a**

- diferentes graus de torrefação.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- OLIVEIRA, G. S.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T. Análise dos odorantes potentes presentes nos cafés da Colômbia e do sul de Minas. **Cafeicultura**, 4, 24-26, 2006.
- OOSTERVELD, A.; COENEN, G. J.; VERMEULEN, N.C.B.; VORAGEN, A.G.J. ; SCHOLS, H.A. Structural features of acetylated galactomannans from green *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers**, 58, 427–434, 2004.
- OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Effect of roasting on the carbohydrate composition of *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers**. 54, 183–192, 2003.
- PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A.. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, 110, 1030-103, 2008a.
- PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; de PAULIS, T.; MARTIN, P. R.. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivares. **Food Chemistry**, 106, 859-869, 2008b.
- RIBEIRO, J.S.; AUGUSTO, F.; SALVA, T.J.G.; THOMAZIELLO. R.A.; FERREIRA, M.M.C. Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, 634, 172-179, 2009.
- ROSSETTI, R. P.. **Determinação de fenóis totais em frutos do café: avaliações em diferentes fases de maturação.** 2007, 72 p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – São Carlos, 2007.
- SANTOS, J. C. F.. **Origem e características das cultivares de café.** Embrapa café/Epamig Patrocínio. 2005. Disponível em <<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=3696>>. Acessado em: 03 de outubro de 2011.
- SARKANEN, K.; SCHUERCH, C. Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignins. **Analytical Chemistry**, 27(8), 1245-1250, 1955.
- SCAA - Specialty Coffee Association of America. **Protocols: Cupping Specialty Coffee.** 2009a. Disponível em: <<http://www.scaa.org/PDF/PR%20-%20CUPPING%20PROTOCOLS%20V.21NOV2009A.pdf>>. Acesso em: 03 de outubro de 2011.
- SCAA - Specialty Coffee Association of America. **Metodologia SCAA de Avaliação de Cafés Especiais Guia Rápido – Green Coffee.** 2009b. SCAA/CuppingProtocols/QuickGuidebyEnseiNeto_Portuguese/RevMar09. Disponível em: <http://coffeetraveler.net/wp-content/files/903-SCAACuppingMethod_RESUMO_3a.pdf> Acesso em: 03 de outubro de 2011.
- SCHENKER, S.; HEINEMANN C.; HUBER, M.; POMPIZZI, R.; PERREN, R.; ESCHER, F. Impact of Roasting Conditions on the Formation of Aroma Compounds in Coffee Beans, **Journal of Food Science**, 67, 1, 2002.
- SCHOLZ, M. B. J.; PRETE, C. E. C.; CRUDJ, E.; MAGRI, T. B.. Composição química de cultivares de café (*Coffea arábica*). In: I SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO

- BRASIL, 2001, Poços de Caldas. **Resumos Expandidos**. Brasília: EMBRAPA CAFÉ, p. 673-676.
- SEMMELOCH, P.; GROSCHE, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of head space samples. **LWT - Food Science and Technology**, 44, 537-543, 1995.
- SEMMELOCH, P.; GROSCHE, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 44, 537-543, 1996.
- SINGLETON V. L.; ROSSI J. R. J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, 16, 144-158. 1965.
- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. S. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**. Oxidants and Antioxidants Part A , 299, 152-178, 1999.
- SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, 15(1):71-81, jan./abr., 2002.
- Sweet Maria's Coffee. **Using sight to determine degree of roast**. Disponível em: <<http://www.sweetmarias.com/roasting-VisualGuideV2.php>. Accessed 07/02/2010 >.
- TARZIA, A. **Efeito do processamento pós-colheita sobre as frações polissacarídicas dos grãos de café (*Coffea arabica*) e suas bebidas**. 2010. Tese (Doutorado). Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2010.
- TAVARES, L. A.; FERREIRA, A. G.. Análises quali- e quantitativa de cafés comerciais via ressonância magnética nuclear, quali- and quantitative analysis of commercial coffee by NMR, **Química Nova**, 29, 5, 2006.
- TFOUNI, S.A.V.; SERRATE, C.S.; CARREIRO, L.B.; CAMARGO, M.C.R.; TELES, C.R.A.; CIPOLLI, K.M.V.A.B.; FURLANI, R.P.Z. Effect of roasting on chlorogenic acids, caffeine and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in two *Coffea* cultivars: *Coffea arabica* cv. Catuaí Amarelo IAC-62 and *Coffea canephora* cv. Apoatã IAC-2258. **International Journal of Food Science and Technology**, 47, 406-415, 2012.
- TOLEDO, J. L. B.; BARBOSA, A. T.. **Classificação e degustação de café**. Brasília: Ed Sebrae, Rio de Janeiro, ABIC, 27-34 p., 1998.
- VAYA, J.; AVIRAM, M. Nutritional Antioxidants: Mechanisms of action, analyses of activities and medical applications. **Current Medicinal Chemistry - Immunology, Endocrine & Metabolic Agents**, v.1,n.1, 99-117, 2001.
- VITORINO, M. D.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. E ANDRADE, F. M. Variação de características físicas e químicas de café arábica durante a torra parte I: características. In: **II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. 2001. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/10820/550/155585_Art220f.pdf?sequence=1> Acesso em: 27/07/2011.
- YILDIRIM, A.; MAVI, A.; KARA, A. A. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2001, 49 (8), 4083-4089.
- ZAKIS, G. F. Functional Analysis of lignins and their derivatives. Atlanta: **Tappi Press**, 1994, 91p.

ANEXOS

Anexo A – Médias dos resultados das análises.

Teor de sólidos solúveis e insolúveis em água (g g^{-1} de café); Valores de pH para cafés em água a 25°C e em água após fervura a 96 °C.

Procedência/Cultivar/Torra		Sólidos Insolúveis	Sólidos Solúveis	pH a 25 °C	pH a 60 °C	
Cerrado	Acaiá	<i>Clara</i>	0,876 ±0,01	0,124 ±0,01	5,59± 0,01	5,72± 0,01
		<i>Média</i>	0,880 ±0,01	0,120 ±0,01	5,50± 0,01	5,65± 0,005
		<i>Escura</i>	0,898 ±0,01	0,102 ±0,01	6,35± 0,01	6,36± 0,01
	Catuaí Amarelo	<i>Clara</i>	0,885 ±0,01	0,115 ±0,01	5,62± 0,01	5,73± 0,01
		<i>Média</i>	0,879 ±0,02	0,121 ±0,02	5,59± 0,01	5,69± 0,008
		<i>Escura</i>	0,890 ±0,02	0,110 ±0,02	6,28± 0,01	6,31± 0,01
Sul de Minas Gerais	Catuaí Amarelo	<i>Clara</i>	0,879 ±0,02	0,121 ±0,02	5,30± 0,01	5,42± 0,01
		<i>Média</i>	0,890 ±0,02	0,110 ±0,02	5,65± 0,01	5,73± 0,012
		<i>Escura</i>	0,888 ±0,02	0,115 ±0,02	6,56± 0,01	6,51± 0,02
	Mundo novo	<i>Clara</i>	0,790 ±0,01	0,210 ±0,01	5,47± 0,01	5,60± 0,01
		<i>Média</i>	0,807 ±0,01	0,193 ±0,01	5,76± 0,01	5,86± 0,012
		<i>Escura</i>	0,790 ±0,02	0,210 ±0,02	6,40± 0,01	6,53± 0,01
	Topázio	<i>Clara</i>	0,796 ±0,02	0,204 ±0,02	5,83± 0,02	5,86± 0,01
		<i>Média</i>	0,890 ±0,02	0,110 ±0,02	5,46± 0,01	5,57± 0,009
		<i>Escura</i>	0,879 ±0,01	0,121 ±0,01	6,36± 0,01	6,32± 0,04
Conilon	<i>Clara</i>	0,709 ±0,01	0,291 ±0,01	5,87± 0,03	5,92± 0,01	
	<i>Média</i>	0,696 ±0,01	0,304 ±0,01	5,99± 0,02	6,03± 0,005	
	<i>Escura</i>	0,709 ±0,01	0,291 ±0,01	6,68± 0,04	6,62± 0,02	

Os resultados referem-se às médias ±desvio padrão.

Porcentagem de polissacarídeos totais e lignina, valores de fenóis totais e de proantocianidinas e teor de hidroxilas carboxílicas, fenólicas e totais para as diferentes amostras de café submetidos a diferentes torras.

Procedência/Cultivar/torra	Polissacarídeos	Lignina	Fenóis Totais		Proantocianidinas		%OH _{Carb.}	%OH _{Fen.}	%OH _{Totais}		
			mg g ⁻¹ do EB	% do EB	mg g ⁻¹ do EB	% do EB					
Cerrado	Acaíá	<i>Clara</i>	84,62 ± 0,30	15,38 ± 0,30	64,07±3,45	32,95 ±1,77	3,26±1,16	1,68±0,60	0,73± 0,04	0,89± 0,02	1,62± 0,05
		<i>Média</i>	82,74 ± 0,33	17,27 ± 0,33	95,79±4,31	48,82 ±2,19	4,08±0,34	2,08±0,17	0,53± 0,02	0,80± 0,01	1,33± 0,02
		<i>Escura</i>	70,71 ± 0,34	29,29 ± 0,34	52,60±2,47	24,12 ±1,34	8,28±1,56	3,79±0,71	0,36± 0,05	0,82± 0,03	1,19± 0,06
	Catuai Amarelo	<i>Clara</i>	80,40 ± 1,30	19,60 ± 1,30	98,26±3,18	47,26 ±2,44	3,32±0,77	1,59±0,37	0,69± 0,05	0,59± 0,03	1,28± 0,03
		<i>Média</i>	73,63 ± 1,19	26,37 ± 1,19	58,04±1,78	33,41 ±1,87	3,31±1,13	1,90±0,65	0,53± 0,04	0,40± 0,03	0,92± 0,04
		<i>Escura</i>	67,44 ± 1,89	32,56 ± 1,89	71,17±1,35	36,66 ±2,16	5,75±1,09	2,96±56	0,36± 0,07	0,41± 0,05	0,77± 0,05
Sul de Minas Gerais	Catuai Amarelo	<i>Clara</i>	83,05 ± 1,55	16,95 ± 1,55	76,13±1,88	40,03 ±3,77	3,20±0,70	1,68±0,36	0,54± 0,02	0,61± 0,02	1,55± 0,02
		<i>Média</i>	76,22 ± 0,98	23,79 ± 0,98	87,61±3,48	39,95±2,29	6,79±2,77	3,09±1,26	0,36± 0,03	0,54± 0,03	0,89± 0,03
		<i>Escura</i>	68,47 ± 1,55	31,53 ± 1,55	53,17±3,44	24,18 ±2,56	9,10±2,46	4,13±1,11	0,54± 0,06	0,61± 0,05	1,16± 0,05
	Mundo novo	<i>Clara</i>	81,79 ± 0,58	18,21 ± 0,58	86,62±2,73	47,17 ±3,93	3,49±0,80	1,90±0,44	0,70± 0,03	0,59± 0,02	1,29± 0,03
		<i>Média</i>	79,15 ± 0,62	20,85 ± 0,62	69,25±4,70	41,02 ±2,78	4,77±1,37	2,82±0,81	0,74± 0,04	0,77± 0,02	1,51± 0,03
		<i>Escura</i>	69,35 ± 0,66	30,65 ± 0,66	62,92±2,47	38,07 ±2,19	8,01±1,37	4,84±0,83	0,54± 0,08	0,89± 0,05	1,23± 0,05
Topázio	<i>Clara</i>	85,14 ± 1,22	14,86 ± 1,22	77,11±1,89	38,08 ±1,93	3,64±1,61	1,80±0,81	0,53± 0,03	0,94± 0,02	1,48± 0,03	
	<i>Média</i>	75,57 ± 0,62	24,43 ± 0,62	66,21±1,09	34,75 ±1,57	4,12±0,31	2,16±0,16	0,36± 0,05	0,68± 0,02	1,04± 0,04	
	<i>Escura</i>	66,61 ± 1,12	33,39 ± 1,12	74,91±2,58	33,97 ±2,79	7,55±1,90	3,42±0,86	0,35± 0,02	0,59± 0,02	0,94± 0,04	
Conilon	<i>Clara</i>	92,44 ± 1,12	7,56 ± 1,12	147,42±2,87	57,74 ±1,12	2,86±0,40	1,17±0,08	0,71± 0,05	0,88± 0,03	1,59± 0,03	
	<i>Média</i>	82,85 ± 1,48	17,15 ± 1,48	150,70±3,64	69,29 ±1,67	5,71±0,93	2,62±0,43	0,54± 0,04	0,81± 0,03	1,35± 0,03	
	<i>Escura</i>	74,79 ± 0,87	25,21 ± 0,87	81,72±1,60	28,85 ±2,12	10,43±2,28	3,68±0,80	0,53± 0,05	0,66± 0,02	1,19± 0,04	

Os resultados referem-se às médias ±desvio padrão..

Valores de CE₅₀ e DPPH e teores dos compostos bioativos encontrados para as seis cultivares de cafés analisadas, em três variações de torra.

Procedência/Cultivar/ torra	Atividade Antioxidante		Compostos Bioativos (mg g ⁻¹ de café)					
	CE ₅₀	mg mg ⁻¹ DPPH	Trigonelina	Á. Clorogênicos	Ácido caféico	Cafeína		
Cerrado	Acaiaá	<i>Clara</i>	23,9 ± 0,4	1,2 ± 0,1	12,41 ± 2,00	36,05 ± 3,40	0,83 ± 0,11	7,27 ± 1,28
		<i>Média</i>	24,5 ± 1,5	1,3 ± 0,2	11,13 ± 1,52	24,73 ± 0,51	0,55 ± 0,01	8,37 ± 0,23
		<i>Escura</i>	42,0 ± 1,5	2,2 ± 0,1	3,13 ± 1,42	4,58 ± 0,37	0,05 ± 0,00	8,23 ± 0,20
	Catuai Amarelo	<i>Clara</i>	22,2 ± 1,8	1,2 ± 0,1	15,18 ± 0,53	43,78 ± 0,99	1,05 ± 0,03	12,28 ± 0,09
		<i>Média</i>	27,2 ± 1,4	1,4 ± 0,1	11,49 ± 1,86	20,86 ± 7,14	0,52 ± 0,24	12,49 ± 0,24
		<i>Escura</i>	40,6 ± 1,7	2,1 ± 0,2	5,07 ± 0,35	4,49 ± 0,26	0,06 ± 0,01	12,46 ± 0,24
Sul de Minas Gerais	Catuai Amarelo	<i>Clara</i>	25,4 ± 1,3	1,3 ± 0,2	12,24 ± 0,59	40,25 ± 2,90	0,85 ± 0,04	12,70 ± 0,45
		<i>Média</i>	26,9 ± 1,8	1,4 ± 0,3	8,42 ± 2,53	22,26 ± 0,35	0,44 ± 0,01	12,80 ± 0,24
		<i>Escura</i>	37,3 ± 1,9	1,9 ± 0,2	5,74 ± 0,07	7,01 ± 0,58	0,11 ± 0,01	13,16 ± 0,37
	Mundo novo	<i>Clara</i>	29,5 ± 1,7	1,5 ± 0,2	12,11 ± 0,76	32,91 ± 1,04	0,57 ± 0,01	14,25 ± 0,31
		<i>Média</i>	29,2 ± 1,2	1,5 ± 0,1	8,69 ± 0,90	18,87 ± 1,41	0,33 ± 0,03	14,60 ± 0,04
		<i>Escura</i>	37,1 ± 1,3	1,9 ± 0,1	4,29 ± 1,84	6,16 ± 0,20	0,08 ± 0,01	14,42 ± 0,57
	Topázio	<i>Clara</i>	23,3 ± 1,3	1,2 ± 0,1	12,0 ± 0,79	42,51 ± 1,60	0,96 ± 0,06	12,17 ± 0,49
		<i>Média</i>	28,9 ± 1,1	1,5 ± 0,1	11,5 ± 0,21	29,80 ± 1,31	0,68 ± 0,05	13,39 ± 0,04
		<i>Escura</i>	33,8 ± 1,3	1,8 ± 0,1	5,5 ± 1,31	9,19 ± 0,05	0,18 ± 0,01	12,87 ± 0,77
Conilon	<i>Clara</i>	15,3 ± 2,7	0,8 ± 0,2	10,03 ± 0,24	49,63 ± 4,39	2,70 ± 0,11	22,13 ± 1,28	
	<i>Média</i>	22,8 ± 2,3	1,2 ± 0,1	6,99 ± 0,24	20,33 ± 1,52	1,11 ± 0,04	21,16 ± 0,75	
	<i>Escura</i>	43,2 ± 2,1	2,3 ± 0,4	Não detectado	Não detectado	Não detectado	19,49 ± 0,56	

Os resultados referem-se às médias ± desvio padrão..

Anexo B - Análise estatística: teste F e teste de Tukey

Variável: Sólidos Solúveis

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar	5	0,0478	***
Torra	2	0,0022	**
Cultivar*Torra	10	0,0014	***
Erro	36	0,0003	
Total corrigido	53		

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 11,04% Média geral: 0,1650 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,0147	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0177	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0181	***
Erro	36	0,0003	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,0004	Ns
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,0001	Ns
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	0,0001	Ns
Torra/Conilon	2	0,0002	Ns
Torra/Mundo novo	2	0,0003	Ns
Torra/Topázio	2	0,0079	***
Erro	36	0,0003	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra
 DMS: 0,0447352054813161 NMS: 0,05
 Média harmonica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 0,0105116044046803

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar
 DMS: 0,0363492573259459 NMS: 0,05
 Média harmonica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 0,0105116044046803

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	0,1240 ^{Aa}	0,1197 ^{Aa}	0,1020 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Cerrado	0,1153 ^{Aa}	0,1210 ^{Aa}	0,1100 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	0,1213 ^{Aa}	0,1097 ^{Aa}	0,1117 ^{Aa}
Conilon	0,2913 ^{Ca}	0,3043 ^{Ca}	0,2913 ^{Ca}
Mundo novo	0,2097 ^{Ba}	0,1933 ^{Ba}	0,2100 ^{Ba}
Topázio	0,2037 ^{Bb}	0,1100 ^{Aa}	0,1210 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Sólidos Insolúveis

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,2388	0,0478	***
Torra	2	0,0043	0,0022	**
Cultivar*Torra	10	0,0135	0,0014	***
Erro	36	0,0119	0,0003	
Total	53	0,2686		

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 2,18% Média geral: 0,8350370 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,0147	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0177	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0181	***
Erro	36	0,0003	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,0004	Ns
Torra/Catuai Amarelo Cerrado	2	0,0001	Ns
Torra/Catuai Amarelo Sul de Minas	2	0,0001	Ns
Torra/Conilon	2	0,0002	Ns
Torra/Mundo novo	2	0,0003	Ns
Torra/Topázio	2	0,0079	***
Erro	36	0,0003	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 0,0447352054813162 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0105116044046803

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 0,0363492573259459 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0105116044046803

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	0,8760 ^{Ca}	0,8803 ^{Ca}	0,8980 ^{Ca}
Catuai Amarelo Cerrado	0,8847 ^{Ca}	0,8790 ^{Ca}	0,8900 ^{Ca}
Catuai Amarelo Sul de Minas	0,8787 ^{Ca}	0,8903 ^{Ca}	0,8883 ^{Ca}
Conilon	0,7087 ^{Aa}	0,6957 ^{Aa}	0,7087 ^{Aa}
Mundo novo	0,7903 ^{Ba}	0,8067 ^{Ba}	0,7900 ^{Ba}
Topázio	0,7963 ^{Ba}	0,8900 ^{Cb}	0,8790 ^{Cb}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: pH 25°C

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,8343	0,1669	***
Torra	2	7,6895	3,8447	***
Cultivar*Torra	10	0,6855	0,0686	***
Erro	36	0,0214	0,0006	
Total	53	9,2307		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 0,41% Média geral: 5,9041 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,1242	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0672	***
Cultivar/Torra Média	5	0,1125	***
Erro	36	0,0006	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,6532	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,4518	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	1,2094	***
Torra/Conilon	2	0,5733	***
Torra/Mundo novo	2	0,6805	***
Torra/Topázio	2	0,6192	***
Erro	36	0,0006	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra
 DMS: 0,0599067055701104 NMS: 0,05
 Média harmonica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 0,0140765105103554

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar
 DMS: 0,0486767464883354 NMS: 0,05
 Média harmonica do número de repetições (r): 3
 Erro padrão: 0,0140765105103554

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	5,5867 ^{Cb}	5,5033 ^{Aa}	6,3500 ^{Bc}
Catuaí Amarelo Cerrado	5,6200 ^{Ca}	5,5900 ^{Ba}	6,2767 ^{Ab}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	5,3333 ^{Aa}	5,6500 ^{Cb}	6,5567 ^{Cc}
Conilon	5,8667 ^{Da}	5,9867 ^{Eb}	6,6767 ^{Dc}
Mundo novo	5,4733 ^{Ba}	5,7600 ^{Db}	6,4033 ^{Bc}
Topázio	5,8233 ^{Db}	5,4567 ^{Aa}	6,3600 ^{Bc}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância, Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância,

Variável: pH 96°C

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,5975	0,1195	***
Torra	2	6,0868	3,0434	***
Cultivar*Torra	10	0,5533	0,0553	***
Erro	36	0,1300	0,0004	
Total	53	7,2506		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 0,32% Média geral: 5,9687 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,0978	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0502	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0821	***
Erro	36	0,0004	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,4612	***
Torra/Catuaf Amarelo Cerrado	2	0,3576	***
Torra/Catuaf Amarelo Sul de Minas	2	0,9557	***
Torra/Conilon	2	0,4294	***
Torra/Mundo novo	2	0,6789	***
Torra/Topázio	2	0,4372	***
Erro	36	0,0004	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra
DMS: 0,0466917580828846 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 0,0109713431434064

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar
DMS: 0,0379390395393274 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 0,0109713431434064

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	5,7200 ^{Cb}	5,6533 ^{Ba}	6,3633 ^{Bc}
Catuaf Amarelo Cerrado	5,7333 ^{Cb}	5,6867 ^{BCa}	6,3067 ^{Ac}
Catuaf Amarelo Sul de Minas	5,4167 ^{Aa}	5,7333 ^{Cb}	6,5133 ^{Cc}
Conilon	5,9200 ^{Ea}	6,0300 ^{Eb}	6,6233 ^{Dc}
Mundo novo	5,6067 ^{Ba}	5,8567 ^{Db}	6,5267 ^{Cc}
Topázio	5,8567 ^{Db}	5,5667 ^{Aa}	6,3233 ^{ABc}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.
Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Polissacarídeos

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	515,7253	103,1450	***
Torra	2	2048,9916	1024,4958	***
Cultivar*Torra	10	106,1902	10,6190	***
Erro	36	63,7359	1,7704	
Total	53	2734,6430		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 1,72% Média geral: 77,4991 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	53,7087	***
Cultivar/Torra Escura	5	25,8756	***
Cultivar/Torra Média	5	44,7987	***
Erro	36	1,7704	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	170,9055	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	126,3805	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	159,7928	***
Torra/Conilon	2	234,1363	***
Torra/Mundo novo	2	128,8577	***
Torra/Topázio	2	257,5180	***
Erro	36	1,7704	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 3,26934479874825 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,768210603196934

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 2,65648171497896 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,768210603196934

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	84,6200 ^{BCb}	82,7433 ^{Cb}	70,7100 ^{Ba}
Catuaí Amarelo Cerrado	80,4133 ^{Ac}	73,6333 ^{Ab}	66,4367 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	83,0533 ^{ABCc}	76,2233 ^{ABb}	68,4667 ^{ABa}
Conilon	92,4367 ^{Dc}	82,8500 ^{Cb}	74,7900 ^{Ca}
Mundo novo	81,7900 ^{ABb}	79,1467 ^{Bb}	69,3500 ^{ABa}
Topázio	85,1367 ^{Cc}	75,5733 ^{Ab}	66,6100 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Lignina

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	515,7253	103,1450	***
Torra	2	2048,9916	1024,4958	***
Cultivar*Torra	10	106,1902	10,6190	***
Erro	36	63,7359	1,7704	
Total	53	2734,6430		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 5,91% Média geral: 22,5009 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	53,7087	***
Cultivar/Torra Escura	5	25,8756	***
Cultivar/Torra Média	5	44,7987	***
Erro	36	1,7704	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	170,9055	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	126,3805	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	159,7928	***
Torra/Conilon	2	234,1363	***
Torra/Mundo novo	2	128,8577	***
Torra/Topázio	2	257,5180	***
Erro	36	1,7704	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 3,26934479874825 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,768210603196934

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 2,65648171497896 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,768210603196934

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	15,3800 ^{BCa}	17,2567 ^{Aa}	29,2900 ^{Bb}
Catuaí Amarelo Cerrado	19,5867 ^{Da}	26,3667 ^{Cb}	32,5633 ^{Cc}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	16,9467 ^{BCDa}	23,7767 ^{BCb}	31,5333 ^{BCc}
Conilon	7,5633 ^{Aa}	17,1500 ^{Ab}	25,2100 ^{Ac}
Mundo novo	18,2100 ^{CDa}	20,8533 ^{Ba}	30,6500 ^{BCb}
Topázio	14,8633 ^{Ba}	24,4267 ^{Cb}	33,3900 ^{Cc}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: FENÓIS TOTAIS (mg em equivalente de ácido gálico. g-1 de café a.s)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	21737,1750	4347,4350	***
Torra	2	6852,5561	3426,2781	***
Cultivar*Torra	10	10708,0832	1070,8083	***
Erro	36	451,1031	12,5306	
Total	53	39748,9174		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 4,32% Média geral: 81,8731 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	2635,7680	***
Cultivar/Torra Escura	5	423,8744	***
Cultivar/Torra Média	5	3429,4091	***
Erro	36	12,5306	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	1501,3860	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	1262,4055	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	922,6476	***
Torra/Conilon	2	4542,7116	***
Torra/Mundo novo	2	451,5642	***
Torra/Topázio	2	99,6047	**
Erro	36	12,5306	

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 8,69774038204131 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 2,04374172705691

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 7,06728403054133 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 2,04374172705691

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	64,0667 ^{Ab}	95,7967 ^{Cc}	52,6133 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Cerrado	98,2633 ^{Dc}	58,0367 ^{Aa}	71,1667 ^{BCb}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	76,1267 ^{Bb}	87,6133 ^{Cc}	53,1700 ^{Aa}
Conilon	147,4233 ^{Eb}	150,6967 ^{Db}	81,7200 ^{Da}
Mundo novo	86,6167 ^{Cb}	69,2533 ^{Ba}	62,9200 ^{Ba}
Topázio	77,1100 ^{Bb}	66,2133 ^{ABa}	74,9100 ^{CDb}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Fenóis Totais (% EB)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	4191,6221	838,3244	***
Torra	2	2721,5155	1360,7577	***
Cultivar*Torra	10	3452,0501	345,2050	***
Erro	36	1141,5985	31,7111	
Total	53	11506,7863		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 13,13% Média geral: 42,8821 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	399,1315	***
Cultivar/Torra Escura	5	105,7501	*
Cultivar/Torra Média	5	1023,8529	***
Erro	36	31,7111	

* significativo ao nível de 5% pelo teste F (P<0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	437,8878	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	158,3415	*
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	284,3415	***
Torra/Conilon	2	2027,9677	***
Torra/Mundo novo	2	163,3156	*
Torra/Topázio	2	14,9288	ns
Erro	36	31,7111	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

* significativo ao nível de 5% pelo teste F (P<0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra
DMS: 13,8364681773913 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 3,25120848946207

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar
DMS: 11,2427189469894 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 3,25120848946207

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	34,6788 ^{Aa}	50,4311 ^{Bb}	26,6872 ^{ABa}
Catuaí Amarelo Cerrado	46,9792 ^{ABb}	32,5610 ^{Aa}	38,2123 ^{ABab}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	41,6236 ^{ABb}	41,4387 ^{ABb}	24,6695 ^{Aa}
Conilon	68,0915 ^{Cb}	84,0462 ^{Cc}	33,2080 ^{ABa}
Mundo novo	50,2127 ^{Bb}	45,8232 ^{ABab}	35,8169 ^{ABa}
Topázio	41,5643 ^{ABa}	37,1810 ^{ABa}	38,6524 ^{Ba}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Proantocianidinas (mg em equivalentes de catequina. g-1 de café a.s)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	31,8490	6,3698	ns
Torra	2	225,9367	112,9683	***
Cultivar*Torra	10	29,7807	2,9781	ns
Erro	36	115,2322	3,2009	
Total	53	402,7985		

ns não significativo pelo teste F ($P>0,05$)*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F ($P<0,001$)

CV = 32,94% Média geral: 5,4312 Número de observações: 54

Teste Tukey para a FV Torra

DMS: 1,45822972616485 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 18

Erro padrão: 0,421695933843711

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Clara	3,3007	A
Média	4,8019	B
Escura	8,1911	C

Torras seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Teste Scott-Knott (1974) para a FV Torra NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 18

Erro padrão: 0,421695933843711

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Clara	3,3007	A
Média	4,8019	B
Escura	8,1911	C

Torras seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Scott-Knott (1974) a 5 % de significância.

Variável: Proantocianidinas (% EB)

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	6,3129	1,2626	ns
Torra	2	47,0591	23,5296	***
Cultivar*Torra	10	4,1338	0,4134	ns
Erro	36	30,7193	0,8533	
Total	53	88,2252		

ns não significativo pelo teste F ($P > 0,05$)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F ($P < 0,001$)

CV = 32,98% Média geral: 2,8013 Número de observações: 54

Teste Tukey para a FV Torra

DMS: 0,752913115048364 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 18

Erro padrão: 0,217730028030992

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Clara	1,7462	A
Média	2,6416	B
Escura	4,0160	C

Torras seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Variável: Hidroxilas carboxílicas

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,3401	0,0680	***
Torra	2	0,3920	0,1960	***
Cultivar*Torra	10	0,2354	0,0235	***
Erro	36	0,1114	0,0031	
Total	53	1,0789		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 10,42% Média geral: 0,5341 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,0245	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0304	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0602	***
Erro	36	0,0031	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,1029	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,0817	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	0,0330	***
Torra/Conilon	2	0,0319	***
Torra/Mundo novo	2	0,0328	***
Torra/Topázio	2	0,0313	***
Erro	36	0,0031	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra
DMS: 0,136681943660845 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 0,0321166854062103

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar
DMS: 0,111059893175489 NMS: 0,05
Média harmonica do número de repetições (r): 3
Erro padrão: 0,0321166854062103

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	0,7267 ^{Bc}	0,5267 ^{Bb}	0,3567 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Cerrado	0,6867 ^{Bc}	0,5300 ^{Bb}	0,3567 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	0,5367 ^{Ab}	0,3567 ^{Aa}	0,5400 ^{Bb}
Conilon	0,7100 ^{Bb}	0,5367 ^{Ba}	0,5267 ^{Ba}
Mundo novo	0,7033 ^{Bb}	0,7400 ^{Cb}	0,5433 ^{Ba}
Topázio	0,5300 ^{Ab}	0,3600 ^{Aa}	0,3467 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.
Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Hidroxilas fenólicas

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,8637	0,1728	***
Torra	2	0,0846	0,0423	***
Cultivar*Torra	10	0,4144	0,0414	***
Erro	36	0,0563	0,0016	
Total	53	1,4190		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 5,71% Média geral: 0,6918 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,0862	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0886	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0808	***
Erro	36	0,0016	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,0063	*
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,0331	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	0,0040	ns
Torra/Conilon	2	0,0382	***
Torra/Mundo novo	2	0,0682	***
Torra/Topázio	2	0,0997	***
Erro	36	0,0016	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

* significativo ao nível de 5% pelo teste F (P<0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 0,0971391154228949 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0228251539824157

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 0,0789296632245554 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0228251539824157

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	0,8867 ^{Bb}	0,8000 ^{Da}	0,8167 ^{Cab}
Catuaí Amarelo Cerrado	0,5867 ^{Ab}	0,4000 ^{Aa}	0,4100 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	0,6067 ^{Aa}	0,5433 ^{Ba}	0,6067 ^{Ba}
Conilon	0,8767 ^{Bb}	0,8100 ^{Db}	0,6567 ^{Ba}
Mundo novo	0,5900 ^{Aa}	0,7667 ^{CDb}	0,8900 ^{Cc}
Topázio	0,9400 ^{Bc}	0,6767 ^{Cb}	0,5900 ^{Ba}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Hidroxilas Totais

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	1,4848	0,2970	***
Torra	2	0,8284	0,4142	***
Cultivar*Torra	10	0,7918	0,0792	***
Erro	36	0,3068	0,0085	
Total	53	3,4119		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 7,53% Média geral: 1,2259 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,1071	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,1579	***
Cultivar/Torra Média	5	0,1904	***
Erro	36	0,0085	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,1496	***
Torra/Catuai Amarelo Cerrado	2	0,2006	***
Torra/Catuai Amarelo Sul de Minas	2	0,0600	**
Torra/Conilon	2	0,1235	***
Torra/Mundo novo	2	0,0352	*
Torra/Topázio	2	0,2411	***
Erro	36	0,0085	

* significativo ao nível de 5% pelo teste F (P<0,05)

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 0,226827772637625 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0532985998009398

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 0,184307213693693 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0532985998009398

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	1,6133 ^{Cb}	1,3267 ^{Ba}	1,1733 ^{Ca}
Catuai Amarelo Cerrado	1,2733 ^{ABb}	0,9300 ^{Aa}	0,7667 ^{Aa}
Catuai Amarelo Sul de Minas	1,1433 ^{Ab}	0,9000 ^{Aa}	1,1467 ^{BCb}
Conilon	1,5867 ^{Cb}	1,3467 ^{Ba}	1,1833 ^{Ca}
Mundo novo	1,2933 ^{ABa}	1,5067 ^{Bb}	1,4333 ^{Dab}
Topázio	1,4700 ^{BCb}	1,0367 ^{Aa}	0,9367 ^{ABa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Atividade Antioxidante - CE₅₀

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	116,7557	23,3511	***
Torra	2	2471,0995	1235,5498	***
Cultivar*Torra	10	486,7443	48,6744	***
Erro	36	154,3766	4,2882	
Total	53	3228,9761		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 6,99% Média geral: 29,6262 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	64,2564	***
Cultivar/Torra Escura	5	38,0151	***
Cultivar/Torra Média	5	18,4285	**
Erro	36	4,2882	

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	317,0345	***
Torra/Catuaf Amarelo Cerrado	2	272,7523	***
Torra/Catuaf Amarelo Sul de Minas	2	124,9185	***
Torra/Conilon	2	621,5617	***
Torra/Mundo novo	2	60,6306	***
Torra/Topázio	2	82,0242	***
Erro	36	4,2882	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 5,08814219541198 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 1,19558046816774

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 4,13433196477165 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 1,19558046816774

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	23,8883 ^{Ba}	24,5467 ^{ABa}	42,0183 ^{BCb}
Catuaf Amarelo Cerrado	22,2640 ^{Ba}	27,1737 ^{ABb}	40,6773 ^{BCc}
Catuaf Amarelo Sul de Minas	25,3273 ^{BCa}	26,9500 ^{ABa}	37,2267 ^{ABb}
Conilon	15,3823 ^{Aa}	22,8230 ^{Ab}	43,1867 ^{Cc}
Mundo novo	29,5350 ^{Ca}	28,8953 ^{Ba}	37,1230 ^{ABb}
Topázio	23,3280 ^{Ba}	29,1520 ^{Bb}	33,7783 ^{Ac}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Atividade Antioxidante - mg mg⁻¹ DPPH

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	0,2973	0,0595	**
Torra	2	7,8908	3,9454	***
Cultivar*Torra	10	1,6462	0,1646	***
Erro	36	0,4804	0,0133	
Total	53	10,3148		

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 7,05% Média geral: 1,6386 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	0,1723	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,1619	***
Cultivar/Torra Média	5	0,0545	**
Erro	36	0,0133	

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	1,1656	***
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,8111	***
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	0,3347	***
Torra/Conilon	2	2,0114	***
Torra/Mundo novo	2	0,1993	***
Torra/Topázio	2	0,2464	***
Erro	36	0,0133	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 0,283853239267535 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0666980944440629

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 0,230642830985726 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0666980944440629

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	1,3000 ^{Ba}	1,3533 ^{ABa}	2,4053 ^{Cb}
Catuaí Amarelo Cerrado	1,2450 ^{Ba}	1,4920 ^{ABb}	2,2433 ^{BCc}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	1,3880 ^{BCa}	1,5167 ^{ABa}	2,0200 ^{ABb}
Conilon	0,8593 ^{Aa}	1,2667 ^{Ab}	2,4367 ^{Cc}
Mundo novo	1,5913 ^{Ca}	1,6097 ^{Ba}	2,0467 ^{ABb}
Topázio	1,2807 ^{Ba}	1,5873 ^{Bb}	1,8533 ^{Ac}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Trigonelina

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	108,2139	21,6428	***
Torra	2	630,8741	315,4370	***
Cultivar*Torra	10	38,5138	3,8514	ns
Erro	36	78,5071	2,1808	
Total	53	856,1088		

ns não significativo pelo teste F ($P>0,05$)*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F ($P<0,001$)

CV = 16,93% Média geral: 8,7233 Número de observações: 54

Teste Tukey para a FV Cultivar

DMS: 2,09489609219101 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 9

Erro padrão: 0,492245844253907

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Acaiá	8,8877	BC
Catuaí Amarelo Cerrado	10,5800	C
Catuaí Amarelo Sul de Minas	8,8002	BC
Conilon	5,9970	A
Mundo novo	8,3614	B
Topázio	9,7133	BC

Cultivares seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Teste Scott-Knott (1974) para a FV Cultivar NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 9

Erro padrão: 0,492245844253907

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Acaiá	8,8877	B
Catuaí Amarelo Cerrado	10,5800	C
Catuaí Amarelo Sul de Minas	8,8002	B
Conilon	5,9970	A
Mundo novo	8,3614	B
Topázio	9,7133	C

Torras seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Scott-Knott (1974) a 5 % de significância.

Teste Tukey para a FV Torra

DMS: 1,20363163628776 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 18

Erro padrão: 0,348070374482835

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Clara	12,3249	C
Média	9,7145	B
Escura	4,1304	A

Torras seguidas da mesma letra são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5 % de significância.

Variável: Ácidos Clorogênicos

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	308,5944	61,7189	***
Torra	2	10850,6151	5425,3076	***
Cultivar*Torra	10	526,8417	52,6842	***
Erro	36	305,3724	8,4826	
Total	53	11991,4236		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 12,52% Média geral: 23,2673 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	104,8791	***
Cultivar/Torra Escura	5	15,2453	ns
Cultivar/Torra Média	5	46,9628	***
Erro	36	8,4826	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	736,5131	***
Torra/Catuaf Amarelo Cerrado	2	1168,0474	***
Torra/Catuaf Amarelo Sul de Minas	2	809,3613	***
Torra/Conilon	2	1634,5404	***
Torra/Mundo novo	2	519,3424	***
Torra/Topázio	2	820,9238	***
Erro	36	8,4826	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 7,15621550023416 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 1,68152365824093

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 5,81472949323046 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 1,68152365824093

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	36,0527 ^{ABc}	24,7267 ^{ABb}	5,0855 ^{Aa}
Catuaf Amarelo Cerrado	43,7766 ^{CDc}	20,8594 ^{Ab}	4,4944 ^{Aa}
Catuaf Amarelo Sul de Minas	40,2464 ^{BCc}	22,2595 ^{Ab}	7,4472 ^{Aa}
Conilon	49,6265 ^{Dc}	20,8594 ^{Ab}	3,5000 ^{Aa}
Mundo novo	32,9082 ^{Ac}	18,8697 ^{Ab}	6,6137 ^{Aa}
Topázio	42,5101 ^{BCDc}	29,7982 ^{Bb}	9,7017 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Ácido Cafêico

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	5,0842	1,0168	***
Torra	2	10,4954	5,2477	***
Cultivar*Torra	10	5,0009	5,0001	***
Erro	36	0,2718	0,0076	
Total	53	20,8522		

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 14,13% Média geral: 0,6151 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	1,7808	***
Cultivar/Torra Escura	5	0,0098	ns
Cultivar/Torra Média	5	0,2264	***
Erro	36	0,0076	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	0,4683	***
Torra/Catuaf Amarelo Cerrado	2	0,7453	***
Torra/Catuaf Amarelo Sul de Minas	2	0,4064	***
Torra/Conilon	2	5,4693	***
Torra/Mundo novo	2	0,1854	***
Torra/Topázio	2	0,4734	***
Erro	36	0,0076	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 0,213518533192416 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0501712762876134

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 0,173492890517987 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,0501712762876134

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	0,8324 ^{Bc}	0,5450 ^{BCb}	0,0512 ^{Aa}
Catuaf Amarelo Cerrado	1,0512 ^{Cc}	0,5232 ^{ABCb}	0,0550 ^{Aa}
Catuaf Amarelo Sul de Minas	0,8465 ^{BCc}	0,4381 ^{ABb}	0,1119 ^{Aa}
Conilon	2,6984 ^{Dc}	1,1114 ^{Db}	0,0127 ^{Aa}
Mundo novo	0,5735 ^{Ac}	0,3278 ^{Ab}	0,0764 ^{Aa}
Topázio	0,9597 ^{BCc}	0,6820 ^{Cb}	0,1762 ^{Aa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Variável: Cafeína

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	SQ	QM	Fc
Cultivar	5	525,6108	105,1222	***
Torra	2	1,4255	0,7127	ns
Cultivar*Torra	10	14,4936	1,4494	**
Erro	36	14,7080	0,4086	
Total	53	556,2380		

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

** significativo ao nível de 1% pelo teste F (P<0,01)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

CV = 4,50% Média geral: 14,1915 Número de observações: 54

Análise do desdobramento de Cultivar dentro de cada nível de Torra

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Cultivar/Torra Clara	5	49,9614	***
Cultivar/Torra Escura	5	23,1216	***
Cultivar/Torra Média	5	34,9379	***
Erro	36	0,4086	

ns não significativo pelo teste F (P>0,05)

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Análise do desdobramento de Torra dentro de cada nível de Cultivar

TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA

FV	GL	QM	F
Torra/Acaiá	2	1,1761	ns
Torra/Catuaí Amarelo Cerrado	2	0,0385	ns
Torra/Catuaí Amarelo Sul de Minas	2	0,1784	ns
Torra/Conilon	2	5,3533	***
Torra/Mundo novo	2	0,0926	ns
Torra/Topázio	2	1,1208	ns
Erro	36	0,4086	

*** significativo ao nível de 0,1% pelo teste F (P<0,001)

Teste Tukey para o desdobramento da Cultivar dentro de Torra

DMS: 1,57052944903322 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,369033384255552

Teste Tukey para o desdobramento da Torra dentro de Cultivar

DMS: 1,27612198193048 NMS: 0,05

Média harmonica do número de repetições (r): 3

Erro padrão: 0,369033384255552

Tratamentos	Clara	Média	Escura
Acaiá	10,9787 ^{Aa}	12,0980 ^{Aa}	12,0246 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Cerrado	12,2807 ^{ABa}	12,4896 ^{Aa}	12,4613 ^{Aa}
Catuaí Amarelo Sul de Minas	12,9654 ^{BCa}	12,7985 ^{Aa}	13,1598 ^{ABa}
Conilon	22,1303 ^{Db}	21,1564 ^{Cb}	19,4889 ^{Ca}
Mundo novo	14,2482 ^{Ca}	14,5994 ^{Ba}	14,4194 ^{Ba}
Topázio	12,1668 ^{ABa}	13,3848 ^{ABa}	12,8659 ^{ABa}

Cultivares seguidas da mesma letra maiúscula na coluna são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.

Torras seguidas da mesma letra minúscula na linha são estatisticamente iguais pelo teste Tukey a 5% de significância.