



RENZO ALFREDO ARAGÓN CALDERÓN

**PERFIL DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E ÁCIDOS GRAXOS
DURANTE A SECAGEM DE CAFÉ ARÁBICA**

LAVRAS – MG

2018

RENZO ALFREDO ARAGÓN CALDERÓN

**PERFIL DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E ÁCIDOS GRAXOS DURANTE A SECAGEM
DE CAFÉ ARÁBICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração em Processamento de Produtos Agrícolas, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Flávio Meira Borém

Orientador

Prof. Dr. Ednilton Tavares de Andrade

Coorientador

LAVRAS – MG

2018

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Calderón, Renso Alfredo Aragón.

Perfil de ácidos orgânicos e ácidos graxos durante a secagem de
café arábica / Renso Alfredo Aragón Calderón. - 2018.

72 p.: il.

Orientador(a): Flávio Meira Borém.

Coorientador(a): Ednilton Tavares de Andrade.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Cafés especiais. 2. Pericarpo. 3. Composição química. I.
Borém, Flávio Meira. II. Andrade, Ednilton Tavares de. III. Título.

RENZO ALFREDO ARAGÓN CALDERÓN

**PERFIL DE ÁCIDOS ORGÂNICOS E ÁCIDOS GRAXOS DURANTE A SECAGEM
DE CAFÉ ARÁBICA**

**ORGANIC AND FATTY ACIDS PROFILE DURING DRYING OF ARABICA
COFFEE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração em Processamento de Produtos Agrícolas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 07 de dezembro de 2018.

Dr. Flávio Meira Borém UFLA

Dr. Ednilton Tavares de Andrade UFLA

Dra. Giselle Figueiredo de Abreu UNICERP

Prof. Dr. Flávio Meira Borém

Orientador

Prof. Dr. Ednilton Tavares de Andrade

Coorientador

LAVRAS – MG

2018

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a vida, a saúde e a capacidade de alcançar esta conquista profissional e pessoal.

À Universidade Federal de Lavras e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realizar o mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelas bolsas de estudo concedidas, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do Café (INCT Café).

Ao meu orientador Flávio Meira Borém, pela paciência e todas as oportunidades concedidas durante o mestrado e por ser um grande e admirável mestre que me fez crescer profissional e pessoalmente.

Aos membros da banca, doutor Ednilton e doutora Giselle pela sua colaboração, apoio, compartilhamento e ensinamentos.

A todos os colegas do Laboratório de Processamento de Produtos Agrícolas (DEG-UFLA) por terem me apoiado e auxiliado durante o mestrado e na condução do trabalho e aos membros do Núcleo de Estudos em Pós-colheita do Café (Pós-Café) por todos os ensinamentos.

A Ana Paula de Carvalho Alves e Cláudia Mendes do Santos pelo apoio durante o mestrado e na realização do trabalho.

Ao professor Cleiton Antônio Nunes pela contribuição no trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola da UFLA.

Aos meus pais, irmãs e sobrinhas pelo amor, apoio e motivação permanente.

Ao professor Nelson Gutiérrez, à USCO e Cesurcafé, por ter me dado a oportunidade de chegar à UFLA e ao professor Miguel Ángel Díaz e sua família pela sua colaboração durante a minha permanência em Lavras.

RESUMO

A interação dos fatores variedade, solo, altitude, fase de exposição, manejo, processamento, secagem, armazenamento, torra e preparo, são os responsáveis das características de complexidade obtidas na bebida de café especial. Diferentes pesquisas avaliaram as diferenças químicas de cafés com e sem a presença de parte do pericarpo durante o processamento. No entanto, a maioria foram feitas principalmente no grão cru ou sem controle de todos os outros fatores durante o processo. Acredita-se que é possível estabelecer algum ponto durante a secagem, no qual se consiga detectar onde ocorrem as diferenças da composição química entre os cafés naturais e descascados e quais compostos químicos predominam. Neste estudo amostras de café *Coffea arabica* L., variedade Catuaí Amarelo, procedentes de um único lote, foram coletadas com procedimentos adequados para produção de cafés especiais e submetidas simultaneamente a secagem em secador de camada fixa de convecção forçada. Foram estabelecidas amostras com presença do fruto intacto (café natural) e amostras com a remoção do exocarpo e mesocarpo (café desmucilado). Durante a secagem, foram retiradas amostras com teores de água $53\pm 2\%$, $36\pm 2\%$, $19\pm 2\%$ e $11\pm 1\%$ (b.u.), para análises do perfil de ácidos orgânicos por cromatografia líquida HPLC, perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa GC-MS e análise de compostos voláteis no grão de café torrado por GC-MS. Para os ácidos orgânicos e os ácidos graxos foi feito um desenho fatorial inteiramente casualizado DIC, para quatro teores de água (%b.u.), dois tipos de processamento (via seca e úmida), com três repetições. O perfil de ácidos orgânicos e graxos foi analisado por teste de comparação de média Scott-Knott ($p < 0.05$) e PCA. Os compostos voláteis foram analisados com PLS-DA. A análise sensorial foi feita com uso da metodologia da SCA. O perfil de ácidos orgânicos mostrou que durante a fase de secagem entre $36\pm 2\%$ e $19\pm 2\%$ (b.u.) ocorre uma diminuição do conteúdo de ácido cítrico, succínico e acético para os dois tipos de processamento. O conteúdo de ácido quínico depende da interação entre o processamento e o teor de água, diminuindo na fase entre $36\pm 2\%$ e $19\pm 2\%$ (b.u.) para o café natural, e no café desmucilado se mantém sem alterações durante a secagem. Os ácidos graxos variam dependendo do teor de água para cada processamento, mas no final da secagem o café natural e desmucilado apresentam valores semelhantes. Foram identificados compostos voláteis predominantes no café natural: ácido acético, éster etílico, 2-metil butanal, 3-metil butanal, 2,5-dimetil pirazina, 2,3-dimetil pirazina, sendo que o perfil sensorial da bebida de café natural foi diferente do desmucilado.

Palavras-chave: Cafés especiais. Compostos voláteis. Pericarpo. Processamento de café.

ABSTRACT

The interaction of the variety, soil, altitude, exposure, handling, processing, drying, storage, roasting and preparation factors are responsible for the complexity characteristics obtained in the specialty coffee beverage. Different studies have evaluated the chemical differences of coffees with and without the presence of part of the pericarp during processing. However, most were mostly made in the raw or uncontrolled grain of all other factors during the process. It is believed that it is possible to establish a point during drying in which it is possible to detect where the differences on chemical composition between natural and peeled coffee occur and which chemical compounds predominate. In this study, samples of *Coffea arabica* L., Catuaí Amarelo variety, from a single batch, were collected with procedures suitable for the production of specialty coffees and simultaneously submitted to drying in a fixed layer dryer under forced convection. Samples with the presence of the intact fruit (natural coffee) and samples with exocarp and mesocarp removal (demucilated coffee) were established. During drying, samples with water contents $53\pm 2\%$, $36\pm 2\%$, $19\pm 2\%$ and $11\pm 1\%$ (w.b.) were taken for analysis of the organic acids profile by HPLC liquid chromatography, fatty acid profile by GC-MS gas chromatography and analysis of volatile compounds in the roasted coffee bean by GC-MS. For organic acids and fatty acids, a completely randomized factorial design was done for four water contents (% w.b.), two types of processing (dry and wet), with three replicates. The organic acid and fatty acid profile was analyzed by Scott-Knott's mean comparison test ($p < 0.05$) and PCA. The volatile compounds were analyzed with PLS-DA. Sensory analysis was performed using the SCA methodology. For both processing methods, the organic acid profile showed a decrease in the content of citric, succinic and acetic acid, during the drying phase between $36\pm 2\%$ and $19\pm 2\%$ (w.b.). The content of quinic acid depends on the interaction between the processing method and the water content, which decreases in phase between $36\pm 2\%$ and $19\pm 2\%$ (w.b.) for the natural coffee. However, for the demucilated coffee, it remains unchanged during drying. The fatty acids vary depending on the water content for each processing, but at the end of drying the natural and demucilated coffee have similar values. Predominant volatile compounds were identified in natural coffee: acetic acid, ethyl ester, 2-methyl butanal, 3-methyl butanal, 2,5-dimethyl pyrazine, 2,3-dimethyl pyrazine, and the sensory profile of the natural coffee beverage was different of the demucilated.

Keywords: Specialty coffees. Volatile compounds. Pericarp. Coffee processing.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	Importância econômica do café	12
2.2	Anatomia do fruto de café.....	12
2.2.1	Pericarpo	13
2.2.2	A semente.....	13
2.3	Qualidade do café	14
2.3.1	Conceito geral de qualidade.....	14
2.3.2	Cafés especiais.....	14
2.4	Processamento do café.....	15
2.4.1	Processamento via seca (café natural)	15
2.4.2	Processamento via úmida (café desmucilado)	16
2.5	Secagem	18
2.5.1	Secagem do café	19
2.5.2	Alterações no café devidas ao processamento e à secagem	20
2.6	Composição química do endosperma do café	21
2.6.1	Ácidos Orgânicos	21
2.6.2	Ácidos graxos	22
2.7	Compostos voláteis no café torrado	24
2.8	Métodos de análise da composição química dos grãos de café	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Aquisição da matéria prima	26
3.2	Definição dos tratamentos e processamento do café.....	26
3.2.1	Condições de secagem.....	27
3.3	Determinação do teor de água	28
3.4	Análise sensorial.....	28
3.5	Análises químicas.....	29
3.5.1	Ácidos orgânicos	29
3.5.2	Ácidos graxos	30
3.5.3	Compostos voláteis.....	31
3.6	Análise estatística.....	31

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Perfil de ácidos orgânicos.....	33
4.2	Perfil de ácidos graxos.....	42
4.3	Compostos voláteis.....	52
4.4	Análise sensorial.....	59
5	CONCLUSÃO.....	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

O café é um produto de importância econômica mundial. São mais de 50 países produtores e cerca de 125 milhões de pessoas dependem de sua indústria (PENDERGRAST, 2010; INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018a). O Brasil se destaca por ser o maior produtor e exportador de café, além de ocupar o segundo lugar no consumo mundial (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018b; INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018c). Os consumidores de café aumentam cada vez mais seu interesse por cafés de qualidade e os cafés especiais se diferenciam dos cafés *commodities* por apresentar características sensoriais superiores na bebida, sendo mais valorizada pelo consumidor.

A complexidade obtida na bebida de café ocorre pela interação de diferentes fatores como a variedade, solo, altitude, face de exposição, manejo, tipo de processamento, secagem, armazenamento, nível de torra e preparo. O conhecimento de todos esses fatores é muito importante porque influenciam a composição química do endosperma de café (grão cru) e a obtenção de cafés especiais.

No caso do processamento do café são conhecidos dois métodos: o fruto pode ser processado pela via seca, onde o fruto é secado intacto, com todos seus componentes anatômicos (exocarpo, mesocarpo e endocarpo), obtendo os denominados cafés naturais; ou por via úmida, onde se remove mecanicamente o exocarpo e a secagem é feita com remoção de parte ou a totalidade do mesocarpo (café despulpado, cereja descascado e desmucilado) (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013; POLTRONIERI; ROSSI, 2016). A literatura relata que quando os grãos de café são processados pelos dois métodos (via seca ou via úmida), diferenças nas características sensoriais da bebida são percebidas, sendo atribuído aos cafés processados pela via seca (naturais) maior corpo, quando comparados com os café processados pela via úmida, que são descritos com maior acidez e aroma suave (ILLY; VIANI, 2005; GHOSH; VENKATACHALAPATHY, 2014; POLTRONIERI; ROSSI, 2016).

As explicações sobre as diferenças entre os cafés obtidos pela via seca e pela via úmida estão relacionadas com alterações metabólicas que ocorrem nos grãos durante o processamento (SELMAR et al., 2006; KNOPP; BYTOF; SELMAR, 2006; BYTOF et al., 2007). Essas mudanças metabólicas estão associadas ao processo de germinação das sementes de café, que se inicia de forma significativamente diferente para cada um dos dois tipos de processamento: no processamento via úmida a maior atividade de germinação ocorre dois dias após o início do

processo; enquanto no via seca, a máxima atividade aparece cerca de uma semana após o início desse processamento (SELMAR et al., 2006; BYTOF et al., 2007). Embora essas pesquisas constituem um grande passo para explicar as mudanças durante o processamento, ainda são necessários estudos que relacionem a germinação durante o processamento do café com a qualidade sensorial da bebida.

Outra diferença ocasionada pelo tipo de processamento do café, é o tempo de secagem, o qual, com a remoção do exocarpo e o mesocarpo, experimenta uma redução, observando-se sempre maiores tempos de secagem nos cafés naturais, os quais mantém estes componentes anatômicos intactos até o final do processo (MARQUES, 2006; SAATH et al., 2010; BORÉM et al., 2013b; SIQUEIRA et al., 2017).

Diversas pesquisas avaliaram as mudanças que ocorrem nos grãos de café influenciadas pelo processamento e a secagem (CORADI et al., 2007; SILVA et al., 2008; MARQUES et al., 2008; SAATH et al., 2010; JOËT et al., 2010; RENDÓN et al., 2013; RENDÓN, SALVA e BRAGAGNOLO, 2014; SIQUEIRA et al., 2016). No entanto, ainda existem vazios relacionados com o que ocorre com a composição química do café durante a secagem, por quanto algumas dessas pesquisas foram avaliadas sem comparações simultâneas dos dois tipos de processamento, ou em alguns casos sob condições ambientais e em outros, com a avaliação da composição química do endosperma do café num único ponto do processamento (no final da secagem) ou no máximo no início e no final do processo. Isso deixa interrogantes sobre quais são os momentos onde ocorrem as mudanças da composição química do endosperma nos cafés obtidos pelos dois tipos de processamento. Com a matriz química obtida no endosperma ao final do processamento, e durante a torra, por meio de uma série complexa de transformações químicas serão originados outros compostos, responsáveis pelo aroma e sabor do café torrado (YERETZIAN et al., 2002; POLTRONIERI; ROSSI, 2016).

Além de água, no grão cru se encontram carboidratos e fibra, proteínas e aminoácidos livres, lipídeos, minerais, ácidos orgânicos, bioativos (ácidos clorogênicos, trigonelina e cafeína) (CHU, 2012). Entre todos esses componentes, os ácidos orgânicos impactam na percepção do sabor da bebida dependendo da concentração em que se encontrem no endosperma (LINGLE, 2011). No caso dos lipídeos presentes no endosperma, apresentam dentro da sua constituição, ácidos graxos que contribuem na composição química do grão torrado e nas características sensoriais da bebida de café, além de ter importância na saúde (CHU, 2012; FIGUEIREDO et al., 2015; BENAVIDES, DORADO e CAMARGO, 2016).

Com tudo isso, acredita-se que existem momentos onde ocorrem as mudanças químicas no endosperma do café durante a secagem, e que é possível descrever a forma como elas acontecem. Por isso, o objetivo deste trabalho foi determinar o perfil lipídico dos ácidos orgânicos e ácidos graxos durante a secagem controlada de café Arábica, processado simultaneamente pela via seca e via úmida e identificar os compostos voláteis que predominam em cada um dos grãos de café torrados, obtidos em cada um dos processamentos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Importância econômica do café

O café é produzido em mais de 50 países da África, América, Ásia e Oceania, (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018a). Fornece subsistência para cerca de 125 milhões de pessoas (PENDERGRAST, 2010), sendo um produto de importância econômica para os países produtores, em termos de geração de renda para os cafeicultores (QUINTERO; ROSALES, 2014; INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2015).

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018b) e o segundo país consumidor (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018c). Os principais Estados produtores são Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia e Paraná, sendo Minas Gerais o Estado que produz pouco mais de 50% da produção nacional (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2017). A cafeicultura brasileira reúne cerca de 287 mil produtores, predominando mini e pequenos, sendo fonte de receita em aproximadamente 1.900 municípios e o principal gerador de postos de trabalho na agropecuária nacional (BRASIL, 2018).

2.2 Anatomia do fruto de café

O café pertence à família Rubiaceae, tribo coffeae, gênero coffea; nesse gênero se encontram as duas espécies mais usadas na produção da bebida do café, a *Coffea arabica* L. (café arábica) e a *Coffea Canephora* Pierre ex Froehner (café robusta) (DAVIS et al., 2006), as quais representam aproximadamente 60% e 40% da produção mundial, respectivamente (INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2018b).

Anatomicamente o fruto de café é composto por duas estruturas chamadas pericarpo e semente (Figura 1). O pericarpo é formado por três partes denominadas: exocarpo (casca) que é a mais externa, mesocarpo (mucilagem) sendo intermediária e o endocarpo (pergaminho), a camada mais interna. A semente possui três estruturas denominadas perisperma (película prateada), endosperma e embrião (BORÉM; SALVA; DA SILVA, 2013).

Figura 1 - Estruturas principais do fruto de café



Fonte: BORÉM, SALVA e DA SILVA (2008).

2.2.1 Pericarpio

Segundo Borém, Salva e Da Silva (2013), no processo de descascamento dos frutos de café, é retirada a polpa, ou seja, a remoção do exocarpo, parte do mesocarpo e feixes vasculares. Segundo os autores, o pericarpio é formado pelas seguintes partes:

- a) **Exocarpo:** formado por uma única camada de células compactas, poligonais e parenquimatosas, com um número variado de cloroplastos e, apresentam estômatos regularmente distribuídos em sua superfície. Nos frutos maduros de casca vermelha, o pigmento predominante é a antocianina e nos de casca amarela o pigmento leucoantocianina substituí a antocianina, o que permite a exposição do pigmento de cor amarela, luteolina.
- b) **Mesocarpo:** é um tecido formado por células parenquimatosas que contém feixes vasculares formados por xilema no seu interior e floema na sua parte externa, distribuídos em todo o tecido. Nos frutos de café maduros, forma um hidrogel insolúvel, coloidal, hialino e mucilaginoso, rico em açúcares e pectinas.
- c) **Endocarpo:** conhecido como pergaminho envolve completamente a semente e é constituído por três a sete camadas de células esclerenquimatosas.

2.2.2 A semente

As sementes do cafeeiro são plano-convexas, elípticas, sulcadas longitudinalmente na face plana e constituem-se de: um envoltório, representado por uma película prateada ou perisperma, endosperma e embrião (BORÉM; SALVA; DA SILVA, 2013).

O perisperma, é composto por uma camada de células esclerenquimatosas. O endosperma, ocupa o maior volume da semente e é o principal tecido de reserva e possui uma fração hidrossolúvel composta de cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos, mono-, di- e oligossacarídeos, algumas proteínas, minerais e ácidos carboxílicos, além de

polissacarídeos celulose, lignina e hemicelulose, proteínas, minerais e lipídeos (BORÉM; SALVA; DA SILVA, 2013).

Dentro do endosperma, encontra-se o embrião. Tem 3 a 4 mm de comprimento e é composto por um eixo e dois cotilédones cordiformes aderentes e localiza-se perto da superfície convexa da semente. O embrião depende das reservas de nutrientes contidas no endosperma para seu desenvolvimento como plântula (EIRA et al., 2006).

2.3 Qualidade do café

2.3.1 Conceito geral de qualidade

De forma geral, a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) (FAO - OMS, 2003) descrevem que o conceito de qualidade nos alimentos abrange temas de atributos. Estes temas influenciam no valor do produto para o consumidor e podem ser negativos (estado de decomposição, poluição com sujeira, descoloração e odores desagradáveis) ou positivos (origem, cor, aroma, textura e métodos de processamento dos alimentos). Porém, essa qualidade deve estar ligada a uma inocuidade dos alimentos, que evite que sejam prejudiciais à saúde do consumidor.

Em termos de classificação e avaliação da qualidade dos cafés *commodities* no Brasil, a instrução normativa nº 8 de 2003 (BRASIL, 2003) estabelece critérios para classificar os cafés *commodities* considerando o café beneficiado grão cru, segundo a espécie, o formato do grão e a sua granulometria; mas também considera o aroma e o sabor definidos por meio da prova de xícara, que no caso do café arábica, receberá uma classificação positiva (bebidas finas), de estritamente mole, mole, apenas mole e duro, ou negativa (bebidas fenicadas) de riado, rio e rio zona, em ordem da melhor à pior qualidade, respetivamente.

2.3.2 Cafés especiais

Giomo e Borém (2011) ressaltam que a qualidade do café não é o mesmo que a preferência do consumidor, ou seja, que a qualidade está relacionada com aquilo que o café possui de fato, originado na interação entre os fatores genótipo, ambiente y processamento, e a preferência é algo subjetivo, onde o consumidor escolhe baseado nos seus aspectos socioeconômico-culturais e conhecimento do café.

O conceito dos cafés especiais surgiu entre as décadas de 1970 e no ano 1982, um pequeno grupo de estudantes da indústria do café, criaram a *Specialty Coffee Association of America* (SCAA); no ano 1998 foi criada na Europa a *Specialty Coffee Association of Europe*

(SCAE) e no ano 2017 eles se uniram, para criar a *Specialty Coffee Association* (SCA), com atuação internacional (SCA, 2018). No Brasil, a Associação Brasileira de Cafés Especiais, é uma instituição que promove os cafés especiais no âmbito de pesquisas, concursos e difusão de técnicas de controle de qualidade (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CAFÉS ESPECIAIS - BSCA, 2018). Os cafés especiais se destacam dos comuns, por características de melhor aspecto físico dos grãos, sem apresentar nenhum tipo de defeitos, qualidade de bebida superior, com um alto potencial de expressão de aroma e sabor e de acordo com a escala da *Specialty Coffee Association* – SCA, devem atingir pelo menos uma pontuação de 80 pontos (GIOMO; BORÉM, 2011; LINGLE, 2011).

A qualidade do café é afetada pela interação de fatores como variedades de plantas (TAVEIRA et al., 2014), condições de crescimento e da região (solo, altitude, face de exposição, manejo) (CHENG et al., 2016; AVELINO et al., 2005; VINECKY et al., 2017; WORKU et al., 2018), tipo de processamento (MOHAMMEDSANI, 2017; PEREIRA et al., 2018), secagem (ALVES et al., 2017; LIVRAMENTO et al., 2017), armazenamento (BORÉM et al., 2013b; RENDÓN; SALVA; BRAGAGNOLO, 2014), níveis de torra (BHUMIRATANA; ADHIKARI; CHAMBERS, 2011) e preparo (CAPRIOLI et al., 2015).

2.4 Processamento do café

Após a colheita, os frutos de café devem ser processados, sendo desejável uma colheita seletiva e uma separação homogênea baseada no seu estágio de maturação, promovendo frutos maduros para bebidas de qualidade e eliminando também, a presença de folhas, ramos, terra, paus ou pedras. Basicamente existem dois métodos de processamento do café, denominados via seca (café natural) e via úmida (café despulpado, café cereja descascado e café desmucilado) (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013; POLTRONIERI; ROSSI, 2016).

2.4.1 Processamento via seca (café natural)

De acordo com Borém, Isquierdo e Taveira (2013), o processamento via seca é o método mais antigo e simples. Consiste em secar os frutos de café em sua forma integral, sem a remoção do pericarpo. Seu uso é amplo em regiões tropicais que possuem características climáticas de estação seca durante a colheita.

Antes dos frutos serem submetidos à secagem, é feita a remoção das impurezas provenientes da lavoura e os frutos devem ser separados por densidade, o que origina lotes com diferentes teores de água; a aplicação do processamento via seca diminui o efeito negativo sobre

o meio ambiente, porque origina poucos resíduos sólidos e líquidos e não produz efluente com alto teor de matéria orgânica (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013).

2.4.2 Processamento via úmida (café desmucilado)

Segundo Borém, Isquierdo e Taveira (2013), o processamento via úmida é realizado principalmente nas regiões equatoriais, onde se apresenta contínua precipitação durante a colheita.

No caso do café desmucilado, é feita a remoção do exocarpo (descascamento), por meio de descascadores de cereja. Nesses equipamentos, os frutos verdes que possam vir da colheita, são transportados e separados, devido à resistência que exerce o mesocarpo rígido desse fruto; nessa operação, os frutos cereja, que possuem o mesocarpo mucilaginoso são separados em duas sementes e junto com a casca passam através de peneiras de perfuração e o exocarpo (casca) e parte do mesocarpo (mucilagem) são removidos mecanicamente por ação da força radial exercida por um cilindro contra a peneira. Durante o processo de descascamento, podem ser usadas grandes quantidades de água e isso depende do tipo de equipamento usado (descascador) (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013).

Logo após o descascamento, é feita a operação de desmucilamento, para retirar a mucilagem que ainda se encontra aderida nos grãos. Para essa remoção é empregado um equipamento denominado desmucilador, que ocasiona atrito entre os grãos e dos grãos com um cilindro metálico. A água é adicionada em pequenas quantidades para lubrificar e limpar a mucilagem dos grãos. Finalmente, o café em pergaminho será submetido ao processo de secagem (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013).

De forma geral a literatura descreve diferenças na qualidade sensorial dos cafés obtidos pelos dois tipos de processamento (via seca e via úmida), atribuindo aos cafés naturais um maior corpo, quando comparados com os cafés processados pela via úmida, que são descritos com maior acidez e aroma suave (ILLY; VIANI, 2005; GHOSH; VENKATACHALAPATHY, 2014; POLTRONIERI; ROSSI, 2016). Na obtenção de cafés naturais de boa qualidade deve-se aplicar uma colheita seletiva, secagem adequada e evitar fermentações (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013). Um inadequado processamento do café pode conduzir a características indesejáveis na bebida, como as relatadas por PUERTA-QUINTERO (1996) para café processado pela via seca, onde houve baixo controle da secagem.

Tradicionalmente as explicações sobre por que se diferenciam os cafés obtidos pelos dois tipos de processamento tem sido relacionadas a fermentações indesejáveis e a falta de cuidados na colheita e secagem do café natural, porém, essas explicações não tem sido suficientes para explicar as diferenças na qualidade quando frutos maduros selecionados são processados pelos dois métodos de processamento com os mesmos cuidados e condições controladas (BORÉM; ISQUIERDO; TAVEIRA, 2013). Alguns autores explicam que as diferenças de qualidade nos cafés processados pela via seca e via úmida, são o resultado de transformações físicas, químicas, bioquímicas e fisiológicas que ocorrem durante o processamento e a secagem (CLIFFORD; RAMIREZ-MARTINEZ, 1991; LELOUP et al., 2004).

Bytof et al. (2005) sugerem que existem inibidores da germinação na mucilagem, que ao serem removidos durante o descascamento e desmucilamento permitem a ocorrência da germinação nas sementes de café, o que não acontece nos frutos processados por via seca. Portanto, consideram que reações fisiológicas e mobilizações de reservas, próprias da germinação, provocam perfis metabólicos diferentes aos que se encontram no café natural. Selmar et al. (2004), avaliando a germinação, sob a análise da expressão de enzimas específicas (Isocitrato Liase) e a reativação da divisão celular estimada pelo cúmulo de β -tubulina, encontraram que o tempo de germinação é dependente do tipo de processamento. Afirmam que a remoção da casca e da mucilagem, estimula a ativação preliminar da germinação. No entanto, eles afirmam que nas sementes processadas por via seca, também se apresenta metabolismo relacionado à germinação, que pode acontecer por fatores endógenos ativados. Mas os tempos em que ocorre o processo de germinação são diferentes nos cafés obtidos dos dois métodos de processamento.

Selmar et al. (2006) e Bytof et al. (2007) demonstraram que efetivamente existem diferenças na ocorrência da germinação associadas ao processamento: no via úmida a maior atividade de germinação ocorre dois dias após o início do processo; enquanto no via seca, a máxima atividade aparece cerca de uma semana após o início desse processamento. Embora essas pesquisas constituem um grande passo para explicar as mudanças durante o processamento, ainda são necessários estudos que relacionem a germinação durante o processamento do café com a qualidade sensorial da bebida.

Leloup et al. (2004), sugerem que a formação dos precursores do aroma no grão verde, estão relacionados com o tipo de processamento, o qual pode alterar a composição química do grão. Eles encontraram diferenças sensoriais para café robusta processado por via seca e via

úmida, sendo que o café despulpado ao ser comparado com o natural, apresentou menor adstringência, amargor, sabor de borracha e madeira e sabor levemente mais frutado e ácido. No caso da composição química, encontraram que os cafés com processamento via úmida possuíam teores inferiores de carboidratos livres (frutose e glicose), ácidos orgânicos (ácido quínico e oxálico), minerais (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}), trigonelina e maiores teores de ácidos clorogênicos e polissacarídeos da parede celular (arabinogalactanas e mananas) e lipídeos. Eles explicam que essas diferenças na composição química podem ser originados por mecanismos de degradação (glicose livre e frutose produto da hidrólise de polissacarídeos, ácido quínico produto da quebra dos ácidos clorogênicos e ácido fosfórico da degradação de fosfolipídeos), que puderam ter acontecido em maior proporção nos cafés naturais devido ao maior tempo de secagem. Neste caso deve-se considerar que os resultados foram obtidos com a espécie Robusta e necessário avaliar todos esses parâmetros para a espécie Arábica.

As comparações feitas entre os dois tipos de processamento evidenciam uma diferença no café obtido ao final dos processos, com perfis sensoriais diferentes, que se expressa em composições químicas e resultados fisiológicos diferentes nos grãos. Além disso, se apresentam diferenças nos tempos necessários para a diminuição dos teores de água, o qual evidencia, que a secagem constitui parte importante no conhecimento do fenômeno de diferenciação dos cafés processados pela via seca e úmida.

2.5 Secagem

A secagem é um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, onde existe remoção do excesso de água contida no grão por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada do ar aquecido (BROOKER; BAKER-ARKEMA; HALL, 1992).

No processo de secagem, a redução do teor de água ocorre por um diferencial de pressão de vapor d'água entre a superfície do produto e o ar que o envolve. O movimento de água acontece desde o interior do produto até a periferia, sendo necessário que a pressão parcial de vapor d'água em sua superfície (P_g), seja maior do que a pressão parcial do vapor d'água no ar de secagem (P_{ar}) (PABIS; JAYAS; CENKOWSKI, 1998).

O processo de secagem de um produto sob condições constantes de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar de secagem, pode ser dividido em dois períodos: um de taxa de secagem constante e outro de taxa de secagem decrescente (BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013).

No período de taxa de secagem constante, as transferências de calor e massa, entre o ar e o produto, são compensadas, e a temperatura máxima do produto se iguala à temperatura do ar de secagem saturado, o que significa que a energia perdida pelo ar em forma de calor sensível é recuperada na forma de calor latente de vaporização. Assim, o teor de água do produto é suficiente para manter a água na superfície do mesmo e toda a energia transferida ao produto pelo ar, é utilizada na evaporação da água (BROOKER; BAKER-ARKEMA; HALL, 1992; BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013).

No período de taxa de secagem decrescente, a taxa interna de transporte de água é menor do que a taxa de evaporação. Portanto, a transferência de calor do ar para o produto não é compensada pela transferência de vapor de água, com isso a temperatura do produto aumenta, sendo a máxima a temperatura do ar de secagem. A qualidade do produto nesta fase, corre o risco de ser afetada, devido a danos térmicos (BROOKER; BAKER-ARKEMA; HALL, 1992; BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013).

2.5.1 Secagem do café

Os frutos de café quando são colhidos, apresentam teores de água que podem variar de 30% até 65% em base úmida, o qual depende do seu estágio de maturação. Estes teores devem ser diminuídos para evitar a rápida deterioração e com isso os grãos de café podem ser armazenados. Na pós-colheita, a secagem constitui um processo de importância pelo alto consumo energético e geração de custos e pela necessidade de se manter a qualidade do produto (BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013).

Existem diversas maneiras de se realizar a secagem do café: aproveitando-se a ventilação natural e a energia solar em terreiros, empregando-se ventilação forçada por meio de secadores mecânicos, ou a combinação dos dois (terreiros e secadores mecânicos) (BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013).

No uso de secadores mecânicos ou secagem artificial para café, a manutenção da qualidade, depende do cuidado com a temperatura na massa de grãos durante a secagem e da taxa de remoção de água do produto. É recomendada uma temperatura máxima de secagem de 40 °C na massa de grãos e fluxo de ar de $24 \text{ m}^3\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}$ que é o fluxo mais comum entre os produtores (BORÉM; REINATO; ISQUIERDO, 2013; ALVES et al., 2017). Temperaturas na massa de café, acima de 40 °C, causam prejuízos à sua qualidade, devido a alterações físicas, químicas e sensoriais (BORÉM et al., 2008; SAATH et al., 2010; TAVEIRA et al., 2015).

O uso de elevadas temperaturas de secagem pode causar alterações na estrutura da membrana plasmática e a capacidade de atuar como uma barreira semipermeável, o que ocasiona a diminuição na qualidade do café; portanto, os componentes químicos antes separados pelas membranas, entram em contato com enzimas hidrolíticas e oxidativas, afetando as características de cor, sabor e aroma da bebida (SALAZAR et al., 1994).

2.5.2 Alterações no café devidas ao processamento e à secagem

Na literatura, diversas pesquisas relatam alterações no endosperma do café devidas ao tipo de processamento e secagem. Os parâmetros relatados, em geral estão relacionados com avaliações da condutividade elétrica, lixiviação de potássio, teste de germinação, índice de velocidade de emergência, acidez total titulável, acidez graxa, teor de compostos fenólicos, determinação de açúcares totais, açúcares redutores e não redutores, perfil proteômico, integridade da parede celular e da membrana plasmática por meio de espectroscopia eletrônica, atividade enzimática antioxidante, teor de peróxido de hidrogênio, cafeína, ácidos clorogênicos e sacarose; em alguns casos com avaliação das condições de secagem, tanto em terreiro, quanto em secador mecânico, com diferentes temperaturas do ar de secagem na massa de grãos (CORADI et al., 2007; MARQUES et al., 2008; SAATH et al. 2010; SAATH et al., 2012; RENDÓN et al. 2013; TAVEIRA et al., 2015; LIVRAMENTO et al., 2017; ALVES et al., 2017; WORKU et al., 2018).

Com base nessas pesquisas pode-se dizer que nos dois tipos de processamento, durante a secagem, ocorre estresse oxidativo (RENDÓN et al., 2013) e alterações relacionadas com o comprometimento da estrutura celular do endosperma, para teores de água intermediários de 30% e 20% (b.u.) (SAATH et al., 2010). Temperaturas de secagem na massa de grãos superiores a 40 °C não são recomendáveis para o café, tanto para o processado pela via seca, quanto ao processado pela via úmida, porque compromete a qualidade (CORADI et al., 2007; MARQUES et al., 2008; SAATH et al., 2010; RENDÓN et al., 2013; TAVEIRA et al., 2015; LIVRAMENTO et al., 2017; ALVES et al., 2017).

Em geral, os estudos para avaliar as alterações no café, processado pela via seca e pela via úmida, focaram seus esforços especificamente no final da secagem. Por tanto, é importante avaliar o que ocorre durante o processo de secagem, para determinar como é o comportamento dos compostos químicos do endosperma do café durante esse processo.

2.6 Composição química do endosperma do café

O endosperma ou grão cru contém compostos químicos que durante a torra, serão submetidos a uma série complexa de transformações químicas e originaram novos compostos, responsáveis pelo aroma e sabor do café (YERETZIAN et al., 2002; POLTRONIERI; ROSSI, 2016); além de água, no grão cru se encontram carboidratos e fibra, proteínas e aminoácidos livres, lipídeos, minerais, ácidos orgânicos, bioativos (ácidos clorogênicos, trigonelina e cafeína) (CHU, 2012).

2.6.1 Ácidos Orgânicos

Uma sensação de gosto primária no café é a acidez. Os ácidos orgânicos contribuem no desenvolvimento do sabor e aroma do café, por ser de baixo peso molecular, sendo a maioria deles voláteis. A acidez, junto com o aroma e o amargor da bebida de café, sempre tem sido reconhecidas como atributos importantes na avaliação da qualidade sensorial (GALLI; BARBAS, 2004). Em geral, os ácidos presentes no café, conformam o 11% do peso do grão cru e 6% do peso dos grãos de café torrado. As duas variedades de café, *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Robusta), se diferenciam significativamente por seu grau de acidez, sendo maior na Arábica. Os principais ácidos que se podem encontrar no café cru, são o ácido cítrico, o málico, os clorogênicos e o quínico (GINZ et al., 2000).

A concentração em que se encontram os ácidos no café, impacta na percepção dos outros sabores básicos (especialmente o doce). Entre os ácidos orgânicos que se podem encontrar no café, estão o ácido tartárico, cítrico, málico, láctico e acético. Cada um deles tem seu sabor característico: o ácido cítrico, sabor de limão; o ácido láctico, sabor amanteigado; o ácido málico, sabor de maçã; no caso dos sabores do láctico e málico, são percebidos mais como odores, que como sabores. Ácidos como o acético, muitas vezes é o resultado de processo de fermentação do café, sendo que grandes quantidades desse ácido, desenvolvem no grão cru um sabor fermentado desagradável (LINGLE, 2011).

No caso da bebida, os ácidos orgânicos lhe conferem a vivacidade e o brilho que faz que cafés com elevada acidez obtenham diferencial de preço na comercialização (LINGLE, 2011).

A literatura científica relata estudos sobre o teor de ácidos orgânicos, focados no desenvolvimento dos grãos na planta de café (ROGERS et al., 1999) e avaliação de métodos para a quantificação dos ácidos (JHAM et al., 2002; ALCÁZAR et al., 2003). No caso específico da relação do teor de ácidos orgânicos, com o processamento, Ribeiro et al. (2018) avaliaram o potencial de ácidos orgânicos e compostos bioativos do endosperma do café no

final da secagem, para diferenciar a qualidade sensorial do café de diferentes genótipos e métodos de processamento, sendo avaliada a via seca e a via úmida, especificamente para o café desmucilado. Estes últimos autores relataram que as diferenças no perfil de ácidos orgânicos, associados à cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos, conseguiram diferenciar a qualidade do café desmucilado.

Silva et al. (2008) avaliaram os ácidos orgânicos durante a secagem, mas só no café processado pela via seca, sem comparações simultâneas com o processamento pela via úmida e sob condições ambientais em terreiro. Os ácidos orgânicos observados no endosperma do café por estes autores foram: fumárico, oxálico, propiônico, cítrico, succínico e málico.

2.6.2 Ácidos graxos

Os lipídeos são os maiores componentes do café e o conteúdo total, varia consideravelmente entre as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*. A fração lipídica do café é composta principalmente por triacilgliceróis (75% aproximadamente), ácidos graxos livres (1%), esteróis (2,2% não esterificado e 3,2% esterificado com ácidos graxos), e tocoferóis (0,05%), os quais são tipicamente encontrados em óleos vegetais comestíveis. Os lipídeos também contêm diterpenos da família kaurene em proporções de até 20% da fração lipídica total. Recentemente tem sido identificados os componentes coffeadiol e arabiol I, com estruturas parecidas aos diterpenos cafestol e kahweol, respetivamente, porém, com diferentes substituições no anel de furano (CHU, 2012).

O teor total de lipídeos em sementes de Arábica (aproximadamente $14 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}^{-1}$ de matéria seca) é aproximadamente duas vezes o teor encontrado em sementes Robusta. Os ácidos graxos no café, são encontrados principalmente em formas combinadas; a maioria são esterificados com glicerol na fração triacilglicerol, 20% esterificados com diterpenos e uma proporção menor em ésteres de esterol. A maioria de ácidos graxos no café são insaturados. Ácido linoléico, oleico e linolênico, são responsáveis por aproximadamente 43-54%, 7-14% e 1-2,6% da fracção triacilglicerol, respectivamente, e aproximadamente 46%, 11% e 1% da fracção livre de ácidos graxos, respectivamente. Além de ter importância na saúde, a integridade dos ácidos graxos permite manter o café fresco e evitar a rigidez causada pela hidrólise e oxidação dos triacilgliceróis (CHU, 2012).

A composição de ácidos graxos depende da interação de vários fatores que incluem a espécie e condições climáticas (ALVES et al., 2003; BERTRAND et al., 2008; VILLARREAL et al., 2009; JOËT et al., 2010) e são empregados como padrões para propósitos de classificação.

Os principais ácidos graxos presentes no óleo de café são: mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3), araquídico (C20:0), eicosenoico (C20:1) e ácido behênico (C22:0). Cromatografia a gás capilar (CGC), com detector de ionização de chama (FID), é o método analítico mais popular para a quantificação de ácidos graxos, bem como os ésteres metílicos correspondentes, em óleos e gorduras (MARTÍN et al., 2001).

Em relação ao efeito do processamento na composição dos ácidos graxos em café Arábica, Joët et al. (2010), avaliou a influência do processamento úmido (descascado com fermentação e secagem até o teor de água de 11% b.u.) em café Arábica e encontrou um aumento no conteúdo lipídico durante o processamento, mas o teor de ácidos graxos não foi afetado significativamente pelo processamento via úmida; a avaliação só foi feita no endosperma de café para dois pontos: em estágio cereja e no final da secagem. Rendón, Salva e Bragagnolo (2014), para café Arábica processado pela via seca (natural) e pela via úmida (descascado), secados sob sombra até cerca de 12% (b.u.) de teor de água, não encontraram diferenças significativas entre a composição dos 16 ácidos graxos identificados por eles (14:0, 15:0, 16:0, 17:0, 18:0, 18:1n-9, 18:1n-7, 18:2n-6, 19:0, 20:0, 20:1n-9, 18:3n-3, 21:0, 22:0, 23:0 e 24:0).

Figueiredo et al. (2015) pesquisaram a relação entre a composição de ácidos graxos e as características sensoriais de diferentes genótipos de Bourbon cultivados sob diferentes condições edafoclimáticas. Ácidos graxos saturados, incluindo ácido araquídico, esteárico e palmítico, foram descritos como potenciais discriminadores da qualidade dos cafés especiais, indicando melhor qualidade sensorial. Por outro lado, os ácidos graxos insaturados, incluindo o ácido elaídico, oleico, linoleico e linolênico, podem estar relacionados a cafés com acidez, fragrância, corpo e sabor menos intensos.

Dong et al. (2017) relatam que para diferentes técnicas de secagem nomeadas: secagem a temperatura ambiente, solar, por bomba de calor, por ar quente e secagem por liofilização, em café Robusta, apresentaram diferenças na preservação de ácidos graxos e outros compostos como os ácidos orgânicos.

Além do interesse sobre a composição dos ácidos graxos relacionado ao tipo de processamento e secagem, a literatura relata avaliações de ácidos graxos durante o armazenamento de grão cru, onde o aumento dos ácidos graxos livres é associado com perda da qualidade e viabilidade da semente (LAFFARGUE; KOCHKO; DUSSERT, 2007;

RENDÓN; SALVA; BRAGAGNOLO, 2014). Também são relatadas pesquisas sobre o que ocorre com os ácidos graxos durante a torra, onde podem apresentar-se pequenas mudanças que dependem das condições em que seja feito esse processo (ANESE et al., 2000; BUDRYN et al., 2012; CALLIGARIS et al., 2009; BENAVIDES; DORADO; CAMARGO, 2016; KOBELNILK et al., 2014), considerando a importância desses ácidos no aroma e sabor do café e na dieta humana e incluso o estudo dos ácidos graxos durante o armazenamento do grão torrado (TOCI et al., 2013).

2.7 Compostos voláteis no café torrado

Durante a torra é formada a complexidade do aroma do café por meio de pirólise, degradação de Strecker e reação de Maillard. Os componentes não voláteis do grão cru e as condições de torra, originam a variedade e concentrações de compostos voláteis no grão torrado. No grão cru têm sido identificados cerca de 100 diferentes compostos voláteis, enquanto no grão torrado, para diferentes tipos de café, tem sido identificados mais de 950 compostos voláteis, sendo os mais típicos os furanos e piranos, pirazinas, pirróis, cetonas e fenóis, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ácidos e anidridos, ésteres, lactonas, tiofenos, oxazóis, tiazóis, piridinas, aminas e vários enxofres e compostos de nitrogênio (CHU, 2012). Diferentes estudos têm sido realizados para a identificação dos compostos voláteis no café torrado (MONDELLO et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2009; RIBEIRO et al., 2009; MOON; SHIBAMOTO, 2009; SOMPORN et al., 2011; CHEONG et al., 2013; GLOESS et al., 2014; POYRAZ et al., 2016).

O efeito do tipo de processamento, especificamente para quatro modalidades do processamento via úmida, foi avaliado por Rios et al. (2007a) e Rios et al. (2007b), em grão cru e grão torrado de café respectivamente. Os dois estudos foram feitos baseados no mesmo experimento, onde as quatro modalidades de processamento via úmida foram: a) remoção do exocarpo com descascador de discos e emprego de água, e remoção do mesocarpo com fermentação natural em água; b) remoção do exocarpo com descascador de discos e emprego de água e remoção do mesocarpo com fermentação natural em condições secas; c) remoção do exocarpo com tambor vertical sem emprego de água e remoção do mesocarpo com fermentação em condições secas; d) remoção do exocarpo com tambor vertical sem emprego de água e remoção do mesocarpo com desmucilador mecânico. A secagem foi feita ao sol em bandejas de metal. Com comparações entre os compostos voláteis obtidos no café torrado (torra clara, média e escura) e no grão cru, conseguiram identificar 27 compostos comuns, principalmente de origem térmica, como furfural, ácido furfúrico, gaiacol, piridina, 1-metilpirrol e maltol, os

quais aumentaram em quantidade após a torra. Outros compostos que não foram de origem térmica, diminuíram em quantidade como o caso dos ésteres acetato de metilo, Ácido acético, éster etílico, isovalerato de etilo e álcoois como etanol e álcool isobutílico. O 2-Metil butanal e 3-Metil butanal, presentes em café verdes e torrados, foram relatados com possível origem durante o processamento e o processo de torra. Para os dois tipos de grão (cru e torrado) e baseados nos compostos voláteis identificados e comparados, eles concluíram que o café produzido pelo método tradicional úmido, com etapas de microbianas (fermentação), apresentou melhor qualidade do aroma que o café produzido pelo método com desmucilamento mecânico.

2.8 Métodos de análise da composição química dos grãos de café

Para a compreensão da composição química dos grãos de café e as transformações que podem ocorrer desde seu processamento até a obtenção da bebida, são necessárias técnicas modernas de análise.

Existem vários métodos para a análise da composição química dos grãos, visando relacioná-las com a qualidade sensorial do café. A cromatografia líquida tem sido empregada por exemplo, para a análise de cafeína, ácidos clorogênicos e ácidos orgânicos (JHAM et al., 2002; LUCA et al., 2018; JESZKA-SKOWRON et al., 2016). A cromatografia gasosa se emprega na determinação dos ácidos graxos (CASAS et al., 2017) e compostos voláteis (POYRAZ et al., 2016). Como alternativa, também são empregadas técnicas como a aplicação direta de espectroscopia infravermelho (TOLESSA et al., 2016; OBEIDAT; HAMMOUDEH; ALOMARY, 2018), espectroscopia NMR (ressonância magnética nuclear) (MONAKHOVA et al., 2015; ARANA et al., 2015) e espectroscopia RAMAN (EL-ABASSY; DONFACK; MATERNY, 2011; WERMELINGER et al., 2011; ERAVUCHIRA et al., 2012; BOYACI et al., 2015).

Diferentes autores têm proposto, alguns compostos chaves no café, que podem ser usados para detectar grãos defeituosos (CASAS et al., 2017), classificar o grão verde (KWON et al., 2015), determinar as quantidades relativas de café de diferente espécie em misturas (ROMANO et al., 2014) ou para identificar mudanças bioquímicas nos grãos de café de acordo com diferentes processamentos pós-colheita (LIVRAMENTO et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Aquisição da matéria prima

O café (*Coffea arabica* L.) variedade Catuaí Amarelo, foi adquirido em uma fazenda no município de Cristina, Minas Gerais, proveniente de um único lote localizado a 1380 m de altitude aproximadamente, no mês de outubro de 2017. Foi feita colheita seletiva de apenas frutos no estágio cereja de maturação.

Depois da colheita foi feita uma separação para eliminar qualquer fruto sobremaduro, imaturo ou materiais estranhos (frutos menos densos como aqueles sobremaduros, pouco desenvolvidos e danificados por insetos), por meio de separação por densidades, submergindo os frutos em água. Dessa forma, foram usados para o experimento, só aqueles frutos mais densos.

Depois da separação por densidade na fazenda, os frutos foram transportados ao Laboratório de Processamento de Produtos Agrícolas (LPPA) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde foi feita uma seleção adicional, removendo qualquer fruto sobremaduro, imaturo ou material estranho restante.

3.2 Definição dos tratamentos e processamento do café

Foram estabelecidos dois tipos de tratamentos para o café (Tabela 1):

Tabela 1 - Identificação dos tratamentos e teores de água determinados no endosperma do café.

Tratamento	Repetições	Teor de água (%b.u.)			
Via seca	3	53±2	36±2	19±2	11±1
Café Natural (NAT)					
Via úmida	3	53±2	36±2	19±2	11±1
Café Desmucilado (CD)					

Fonte: Do autor (2018).

O tratamento processado pela via úmida, consistiu em café descascado e desmucilado (CD), empregando uma despoldadora Penagos DCV com desmucilador, sendo ele considerado como testemunha. Neste tipo de processamento foi retirado completamente o exocarpo e o mesocarpo, ficando só o endocarpo cobrindo a semente. A amostra teve um volume de fruto igual a 5 litros, sendo feitas três repetições.

O outro tratamento consistiu em processamento pela via seca, ou seja, café natural (NAT), com a presença do pericarpo. A amostra teve um volume de fruto igual a 10 litros, sendo feitas três repetições.

3.2.1 Condições de secagem

A secagem foi feita no LPPA. Os dois tratamentos, foram submetidos ao mesmo tempo, a uma secagem padrão em secador de camada fixa de convecção forçada, com controle de temperatura de 37 ± 1 °C e fluxo de ar médio de $24 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ acima da camada de grãos. Cada repetição foi colocada no secador em uma bandeja perfurada de 0,35 m de lado e 0,4 m de profundidade, localizadas acima do plenum do secador.

Durante a secagem foi feito um rodízio das bandejas a cada 30 minutos, até que os grãos atingirem um teor de água aproximado de 30% b.u.; depois o rodízio foi de 60 minutos até chegar a 20% b.u. e finalmente cada 2 horas até chegar no teor de 11% b.u.. Nessa mesma periodicidade, foi feito dentro de cada bandeja, o revolvimento dos grãos.

Foram retiradas amostras de café intactas, para análises químicas de cada um dos tratamentos (CD e NAT), no início, durante e no final da secagem com os teores de água em base úmida (%b.u.) apresentados na Tabela 1. Durante a secagem foi feito um controle e monitoramento dos teores de água baseado na perda de massa por meio de uma balança eletrônica digital de capacidade máxima de 15 kg e três casas decimais. Já os teores de água no início, final da secagem e no endosperma foram determinados de acordo com os métodos descritos na seção 3.3. O monitoramento da temperatura na massa de grãos foi feito com um termômetro de mercúrio e do fluxo de ar com um anemômetro, medindo a velocidade do ar sobre a massa de grãos. Para cada teor de água alvo foram retiradas amostras de grãos, e colocadas em tubo falcon de 50 mL com nitrogênio líquido. Os tubos foram armazenados a -80 °C até a realização das análises químicas.

Armazenamento

Quando cada uma das amostras de café (CD e NAT) nas bandejas do secador, atingiram o teor de água de 11% (b.u.) e depois de ter sido retirada a amostra para as análises químicas pertencentes a esse teor, o café restante, foi armazenado hermeticamente em sacos de papel rotulados e depositados em sacos plásticos individuais para cada uma das repetições e permaneceram em câmara fria em condições controladas de temperatura de 10 °C e umidade

relativa de 60%, durante 90 dias. Depois desse período, uma parte de cada amostra foi submetida a torração para análise sensorial.

3.3 Determinação do teor de água

Para o controle dos teores de água por perda de massa e retirada de amostras durante a secagem, nos frutos de CD e NAT foi aplicado no início o método da estufa a 105 ± 3 °C durante 24 horas, como definido nas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

A determinação do teor de água no final da secagem para grãos crus de café foi feita pelo método da estufa, a 105 ± 1 °C, por $16\pm 0,5$ horas, conforme o método padrão da ISO 6673 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO, 2003).

Por fim, o teor de água em cada uma das amostras armazenadas em tubos de falcon a -80 °C, foi determinado no endosperma inteiro, utilizando o método por dessecação até peso constante, seguindo a metodologia descrita nos métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

3.4 Análise sensorial

A torração e análise sensorial das amostras foram realizadas conforme a metodologia da Associação Americana de Cafés Especiais – SCA (LINGLE, 2011). As amostras foram avaliadas por 2 provadores treinados e qualificados como juízes certificados de cafés especiais. A análise sensorial foi feita no LPPA. Para cada repetição de cada um dos tratamentos (CD e NAT), foram degustadas 5 xícaras de café representativas de cada amostra e atribuídas notas no intervalo de 0 a 100 pontos para cada um dos atributos: fragrância/aroma, uniformidade, ausência de defeitos, doçura, sabor, acidez, corpo, finalização, equilíbrio e impressão global. A nota final representou a soma dos atributos. Além disso, foram descritas as notas do perfil sensorial que apresentou a bebida.

A torra foi feita com antecedência mínima de 12 horas à degustação, com 150 gramas de grãos de café beneficiado, peneira 16 e acima para cada repetição. Essa quantidade de grãos torrados, garantiu as 5 xícaras da degustação e a retirada de dois tubos plásticos de 50 ml totalmente cheios de grãos torrados por cada amostra, aos quais foi adicionado nitrogênio líquido, tampando e armazenando-os a -80 °C até que a análise química foi realizada.

3.5 Análises químicas

Foram realizadas as seguintes análises químicas: ácidos orgânicos (no grão cru sem liofilizar) no Laboratório de Análises Químicas e Físico-químicas do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do Café - INCT-Café, ácidos graxos (no grão cru liofilizado) e compostos voláteis (no grão torrado), foram avaliados no Laboratório de Análises Químicas Centro Tecnológico de Processamento de Produtos Agrícolas da UFLA.

Para a determinação das análises químicas, foram retiradas amostras de grãos inteiros dos tubos armazenados a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os grãos foram descascados manualmente usando um bisturi, separando em cada amostra o endosperma, o qual foi depositado em tubos falcon de 15 ml.

Para os ácidos graxos, os tubos com os endospermas, foram levados posteriormente ao Laboratório de Refrigeração de Alimentos do Departamento de Ciências dos Alimentos da UFLA, onde foram submetidos a liofilização. As amostras liofilizadas, foram posteriormente moídas em um moinho de laboratório 11A basicgrinder (IKA, Brazil), aproximadamente 1 minuto, adicionando nitrogênio líquido para facilitar a moagem e evitar oxidação do endosperma; posteriormente as amostras foram maceradas em almofariz de porcelana usando pistilo também de porcelana, adicionando nitrogênio líquido para facilitar a moagem e evitar oxidações e permitir uma granulometria homogênea. A preparação dos endospermas para as análises de ácidos orgânicos foi feita como descrita para os ácidos graxos, mas sem submeter os endospermas à liofilização.

3.5.1 Ácidos orgânicos

Para a extração dos ácidos orgânicos foram pesados 0,25 g de café cru e moído e colocados em microtubo tipo eppendorf de $1,5 \times 10^{-3}$ L juntamente com 1×10^{-3} L de água deionizada. A solução foi agitada durante 10 minutos e centrifugada durante 5 minutos. Posteriormente, a solução foi diluída para 10 ml e uma alíquota filtrada de 20×10^{-6} L foi tomada para análise por meio de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC. Baseado na metodologia descrita por Jham et al. (2002), 10 mM de ácido perclórico a um fluxo constante de $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram utilizados como a fase móvel. A coluna de cromatografia utilizada foi a SCR 1014 (7,9 mm 30cm) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, monitorado por espectrofotometria UV a 210 nm.

Soluções padrões dos ácidos de interesse foram empregadas para a identificação dos picos dos cromatogramas comparando-se os tempos de retenção e para o cálculo das suas concentrações nas amostras. Os teores finais dos ácidos orgânicos foram dados em porcentagem de matéria seca (% m.s.).

3.5.2 Ácidos graxos

Para a extração dos ácidos graxos, aproximadamente 0,25 g de grão cru moído de cada amostra foi colocado em tubos de microcentrífuga de $1,5 \times 10^{-3}$ L seguido da adição de $1,0 \times 10^{-3}$ L de hexano. Posteriormente, os tubos foram mantidos em banho ultrassônico por 10 minutos. Após banho ultrassônico, os tubos foram centrifugados a 5000 rpm por 2 min. Por fim, foram evaporadas alíquotas de 500×10^{-3} L de cada sobrenadante em tubos criogênicos de $2,0 \times 10^{-3}$ L e foram conduzidas para as etapas de hidrólise de lipídeos, metilação dos ácidos graxos e análise por cromatografia gasosa.

Hidrólise de lipídeos

Para a hidrólise de lipídeos, foram dissolvidos aproximadamente 0,01 g de óleo extraído em 100×10^{-6} L de uma solução de etanol (95%) e hidróxido de potássio 1 mol.L^{-1} (5%). Após agitação em vórtex por 10 segundos, o óleo foi hidrolisado utilizando forno de micro-ondas doméstico, à potência de 105.16 W, durante 5 minutos. Após resfriamento, foram adicionados 400×10^{-6} L de ácido clorídrico a 20%, uma ponta de espátula de NaCl e 600×10^{-6} L de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10 segundos e repouso por 5 minutos, uma alíquota de 300×10^{-6} L da camada orgânica foi retirada, colocada em tubos de micro centrífuga e secada por evaporação, para obter, assim, os ácidos graxos livres (CHRISTIE, 1989).

Metilação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos livres foram metilados com 100×10^{-6} L $\text{BF}_3 \cdot \text{metanol}^{-1}$ (14%) e aquecidos, durante 10 minutos, em banho de água, a 80 °C. Em seguida, foram diluídos com 300×10^{-6} L de metanol e analisados por cromatografia gasosa.

Cromatografia gasosa

As análises foram realizadas em um cromatógrafo GC-MS modelo QP – 2010 (Shimadzu), equipado com uma coluna SP-2560 (Supelco) 100 m x 0,25 mm, com gradiente de temperatura: 140 °C, 5 minutos, $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 240 °C permanecendo nesta temperatura por 30 min; injetor (Split de 1/20), a 240 °C e detector a 240 °C; hélio com gás de arraste ($2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) e volume de injeção de 2×10^{-6} L. A identificação dos picos correspondentes aos ácidos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados Supelco37. Para a identificação das áreas absolutas foi usado uma slope de 2000/min. Os teores finais foram dados em porcentagem de área relativa.

3.5.3 Compostos voláteis

Para a determinação dos compostos voláteis, amostras de café torrado, retiradas das amostras submetidas à análise sensorial e que estiveram armazenadas a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram moídas usando um moinho de laboratório 11A basicgrinder (IKA, Brazil), aproximadamente 1 minuto, adicionando nitrogênio líquido para facilitar a moagem e evitar oxidações. Após a moagem, 2 g de cada amostra foram colocadas em vials hermeticamente fechados. Os compostos voláteis foram extraídos utilizando o headspace estático do equipamento GC-MS modelo QP-2010 SE (Shimadzu) equipado com uma coluna NST – 100 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) com fase de polietilenoglicol similar a Carbowax®. Os vials contendo as amostras foram colocados no equipamento e após o equilíbrio a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, a fase volátil foi injetada no cromatógrafo gasoso (GC) com posterior detecção utilizando espectrômetro de massa (MS). A temperatura do injetor foi ajustada a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, e o gás hélio, utilizado como transportador, foi mantido a uma taxa de fluxo de $1 \times 10^{-3}\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de velocidade linear. A programação de aquecimento foi: durante 6 minutos a temperatura do forno foi mantida a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo após a temperatura foi aumentada até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e finalmente, até $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo total de corrida foi de 35 minutos.

A identificação dos compostos voláteis foi feita por um detector de massas acoplado ao GC e foi baseada nos espectros obtidos na espectrometria de massas com ionização de elétrons e 70 eV de 50 a 350 m/z. Para a identificação das áreas absolutas foi usado uma slope de 500/min e comparados com os dados da biblioteca de espectros de massa NIST/2014 e a literatura. Os teores finais foram dados em porcentagem de área relativa.

3.6 Análise estatística

Para os ácidos orgânicos e os ácidos graxos foi feito um desenho fatorial inteiramente casualizado DIC, onde foram avaliados quatro teores de água (% b.u.) em dois tipos de processamento de café (café natural e desmucilado), com três repetições por processamento. No total foram obtidas 24 amostras para ácidos orgânicos e 24 amostras para ácidos graxos. Os compostos voláteis foram analisados para grãos torrados provenientes de amostras de $11 \pm 1\%$ (b.u.), foram feitos em triplicata, para um total de 18 amostras.

Os dados de porcentagem de matéria seca (% m.s.) de cada ácido orgânico obtido, foram inicialmente sometidos a teste de média por Scott-Knott ($p < 0.05$), com emprego do Software Sisvar® (FERREIRA, 2011). Para uma melhor compreensão, os dados de médias de cada ácido

orgânico, foram autoescalados e feita análise de componentes principais (PCA) utilizando-se o Software Chemoface (NUNES et al., 2012).

Os dados de área absoluta dos ácidos graxos obtidos, foram previamente submetidos a teste de Q para rejeição de dados com nível de confiança de 95% (RORABACHER, 1991). Posteriormente, os dados de porcentagem de área relativa de cada ácido graxo obtido, foram sometidos a teste de média por Scott-Knott ($p < 0.05$) com emprego do Software Sisvar® (FERREIRA, 2011). Para uma melhor compreensão os dados de médias de cada ácido graxo, foram autoescalados e feita análise de componentes principais (PCA), utilizando-se o Software Chemoface (NUNES et al., 2012).

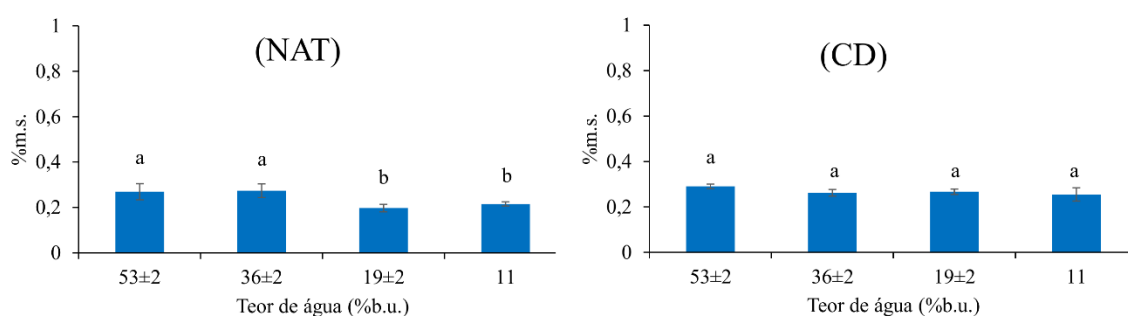
Para os compostos voláteis, os dados de área absoluta foram previamente submetidos a teste de Q para rejeição de dados com nível de confiança de 95% (RORABACHER, 1991). Posteriormente os dados de porcentagem de área relativa de cada composto volátil foram autoescalados e feita análise de componentes principais (PCA), utilizando-se o Software Chemoface (NUNES et al., 2012). Para uma melhor compreensão, por fim, os dados autoescalados, foram sometidos a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Perfil de ácidos orgânicos

São apresentados nas Figuras 2 e 3 os resultados da análise de variância para os ácidos orgânicos presentes no endosperma do café analisado, os ácidos orgânicos encontrados foram: quínico, cítrico, málico, succínico e acético. Observou-se que as maiores concentrações encontradas foram do ácido cítrico, málico e acético independentemente da secagem e do processamento. Houve interação entre as fontes de variação processamento e teor de água para o ácido quínico, sendo que o teor desse ácido variou em função do processamento (Figura 2). Observaram-se diferenças significativas no teor de ácido quínico no endosperma, entre os cafés processados pela via seca (NAT) e via úmida (CD) durante a secagem, especificamente para os teores de água $19\pm 2\%$ (b.u.) e $11\pm 1\%$ (b.u.); não houve diferenças significativas entre os dois tipos de processamento para os teores de água $53\pm 2\%$ (b.u.) e $36\pm 2\%$ (b.u.) (Figura 2).

Figura 2 - Porcentagem de matéria seca do ácido orgânico quínico presente durante a secagem, no endosperma de café arábica processado pela via seca (NAT) e pela via úmida (CD).



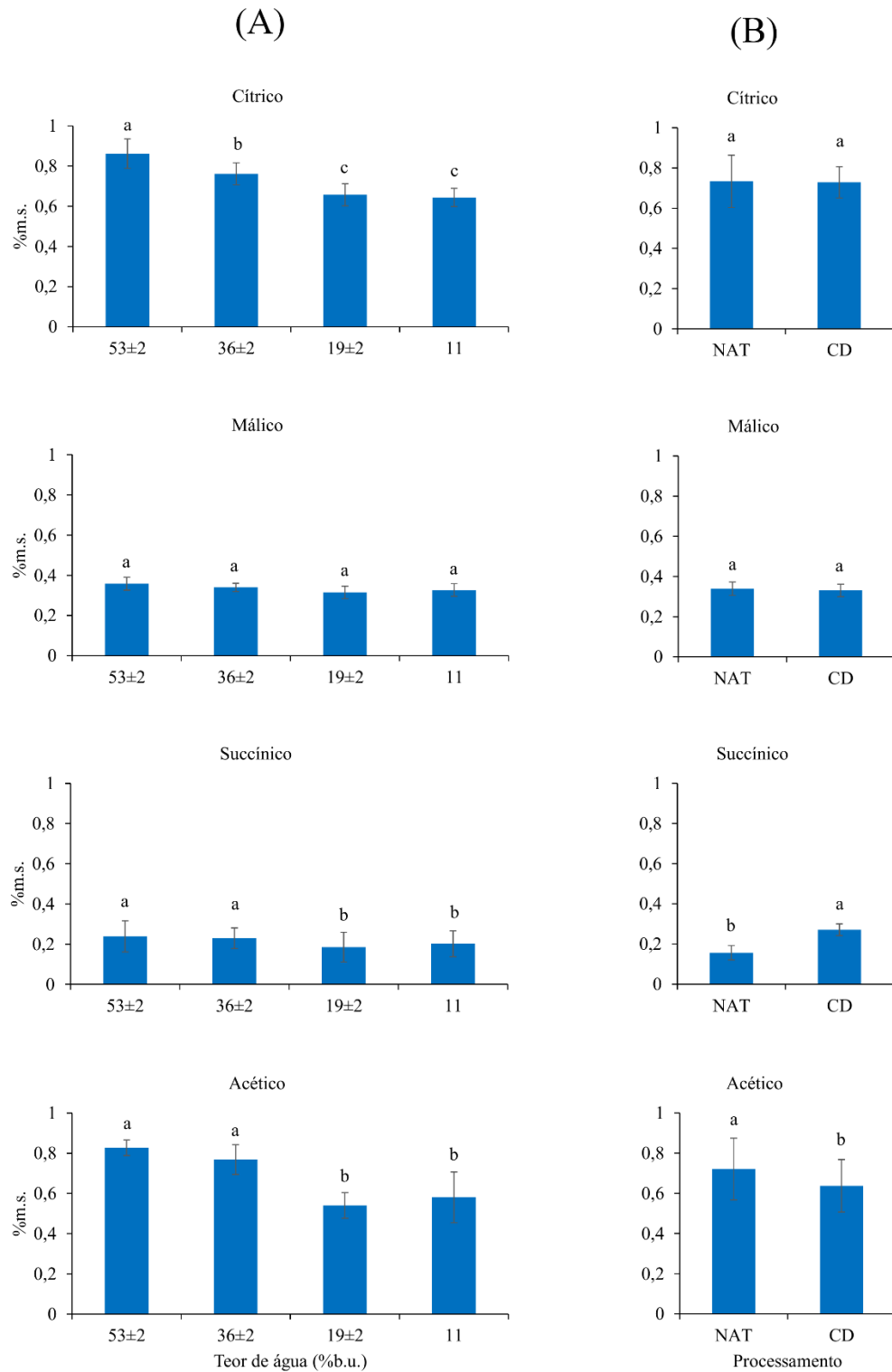
Legenda: barras com a mesma letra não possuem diferenças estatisticamente significativas entre teores de água para cada tipo de processamento, com base no teste de Scott-Knott ($p < 0.05$). Café natural (NAT); café desmucilado (CD).

Fonte: Do autor (2018).

Não houve diferenças estatisticamente significativas do teor de ácido quínico durante a secagem para o café processado pela via úmida (CD); no entanto, o café processado pela via seca (NAT) apresentou um efeito do processamento no teor do ácido quínico durante a secagem, ocorrendo uma diminuição significativa ao passar do teor de água $36\pm 2\%$ (b.u.) para $19\pm 2\%$ (b.u.) (Figura 2).

Na Figura 3 observa-se as médias das porcentagens de matéria seca para as fontes de variação teor de água (A) e processamento (B) dos ácidos: cítrico, málico, succínico e acético. Não houve interação entre essas fontes de variação para esses quatro ácidos orgânicos.

Figura 3 – Porcentagem de matéria seca dos ácidos orgânicos cítrico, málico, succínico e acético presentes durante a secagem, no endosperma de café arábica natural (NAT) e desmucilado (CD).



Legenda: barras com a mesma letra não possuem diferenças estatisticamente significativas com base no teste de Scott-Knott ($p < 0.05$).

Fonte: Do autor (2018).

Observou-se diminuição dos teores de ácido cítrico, succínico e acético durante a secagem, tanto para o café processado pela via seca, quanto para o café pela via úmida (Figura 3A). De forma geral, o intervalo em que acontece essa diminuição está compreendido entre os teores de água de $36\pm 2\%$ (b.u.) e $19\pm 2\%$ (b.u.), o que sugere que esse intervalo é uma fase marcante durante a secagem, onde acontecem mudanças relevantes na composição química dos ácidos orgânicos presentes no endosperma do café e que de acordo com a Figura 2, o tipo de processamento (via seca ou via úmida) contribui para que ocorra uma diferenciação no teor final de ácido quínico entre os dois cafés obtidos. Não houve diferenças estatisticamente significativas do teor de ácido málico durante a secagem para os dois tipos de processamento. Silva et al. (2008) observaram aumento do teor de ácido cítrico durante a secagem de café natural em terreiro e no caso dos ácidos succínico e málico não acharam diferenças significativas durante a secagem. Na Figura 3B é possível verificar as comparações entre as médias por processamento dos ácidos: cítrico, málico, succínico e acético analisados neste estudo.

Diferentes estudos da composição química do café avaliaram os teores de ácidos orgânicos no endosperma (ROGERS et al., 1999; JHAM et al., 2002; ALCÁZAR et al., 2003; RIBEIRO et al., 2018). No entanto, nestes estudos os teores dos ácidos orgânicos observados eram para um único tipo de teor de água no grão, sem examinar o que ocorre durante o processo de secagem. Silva et al. (2008) avaliaram os ácidos orgânicos durante a secagem, mas só no café processado pela via seca, sem comparações simultâneas com o processamento pela via úmida e sob condições ambientais em terreiro. Os ácidos orgânicos observados no endosperma do café por estes autores foram: fumárico, oxálico, propiônico, cítrico, succínico e málico. No ácido cítrico, estes autores observaram uma tendência contrária à do presente trabalho, com aumento significativo deste ácido durante a secagem a partir de teores de água de 15% (b.u.); o ácido succínico não apresentou diferenças significativas durante a secagem e no presente trabalho houve diminuição; o ácido málico apresentou o mesmo comportamento que no presente trabalho, sem diferenças significativas durante a secagem (Figura 3A).

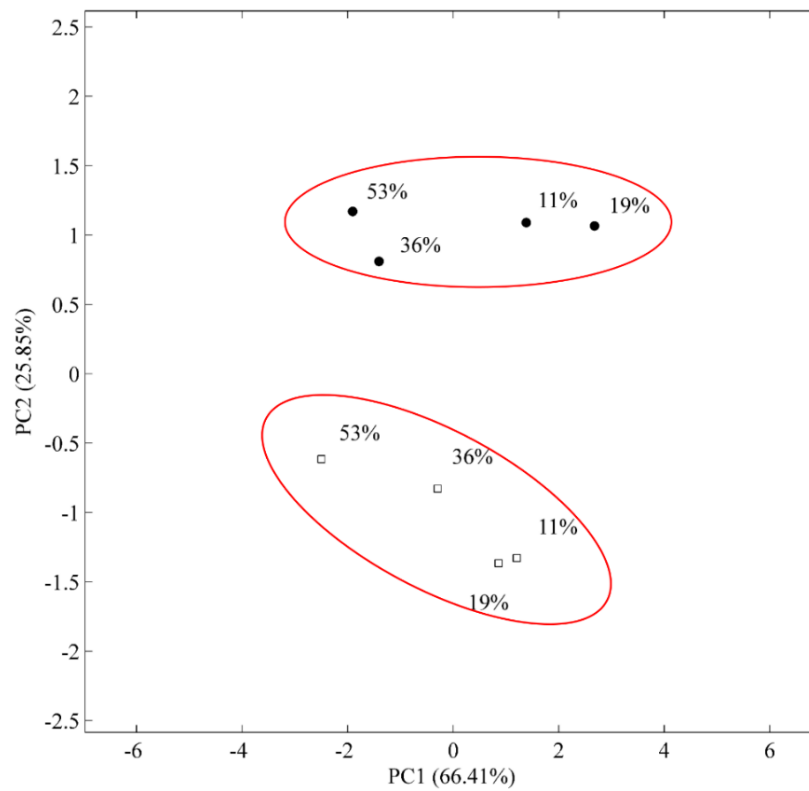
De acordo com a Figura 3A, o teor de ácido cítrico obtido neste estudo, para o endosperma de café arábica no teor de água inicial $53\pm 2\%$ (b.u.) foi de 0,86% m.s. em média para os dois tipos de processamento (via seca e úmida), valor próximo ao relatado por Rogers et al. (1999) e Silva et al. (2008) para café arábica em estágio maduro com altos teores de água: 0,97% m.s. e 1,58% m.s. de ácido cítrico. Para o ácido málico obteve-se 0,36% m.s. em média no teor inicial de água, valor compreendido entre o observado para esse ácido por Rogers et al.

(1999) e Silva et al. (2008): 0,4% m.s. e 0,5% m.s. No caso do ácido succínico o valor obtido foi 0,24% m.s. em média para o teor inicial de água nos dois tipos de processamento, próximo ao obtido por Silva et al. (2008): 0,1% m.s. e 0,2% m.s. Para o ácido acético o teor de ácido obtido foi 0,83% m.s. em média para os dois processamentos, superior ao obtido por Rogers et al. (1999): 0 – 0,03% m.s.

No final da secagem (teor de $11\pm 1\%$ b.u.), o teor de ácido quínico foi de 0,22% m.s. para café processado pela via seca e 0,25% m.s. para café pela via úmida (Figura 2). O teor de ácido cítrico foi de 0,64% m.s. em média para os dois tipos de processamento, 0,33% m.s. em média para o ácido málico, 0,20% m.s. em média para o ácido succínico e 0,58% m.s. em média para o ácido acético (Figura 3A). Nesse teor de água ($11\pm 1\%$ b.u.) , o teor de ácido cítrico obtido foi menor que o relatado em outros estudos: 0,852% m.s. - 1,3% m.s.; para o ácido málico o teor observado também foi menor que 0,414% m.s. - 0,6% m.s.; no caso do ácido acético o teor encontrado foi maior que 0,05% m.s. - 0,06% m.s. e o succínico teve dentro do relatado por outros autores: 0,1% m.s. - 0,2% m.s. (JHAM et al., 2002; ALCÁZAR et al., 2003; SILVA et al., 2008; RIBEIRO et al., 2018).

Os teores de ácidos orgânicos das amostras de café processado pela via seca (café natural) e café processado pela via úmida (café desmucilado) foram submetidos a análise multivariada de componentes principais (PCA) para identificar diferenças químicas relacionadas ao processamento do café e possíveis alterações durante o processo de secagem (Figuras 4 e 5). A PCA permitiu observar a separação das amostras de acordo com o tipo de processamento (via seca e via úmida). Os dois processamentos são diferentes segundo o teor de ácidos orgânicos presentes em cada um deles e essa diferença observa-se na separação apresentada no componente principal 2 (PC2) (Figura 4 e Figura 5A).

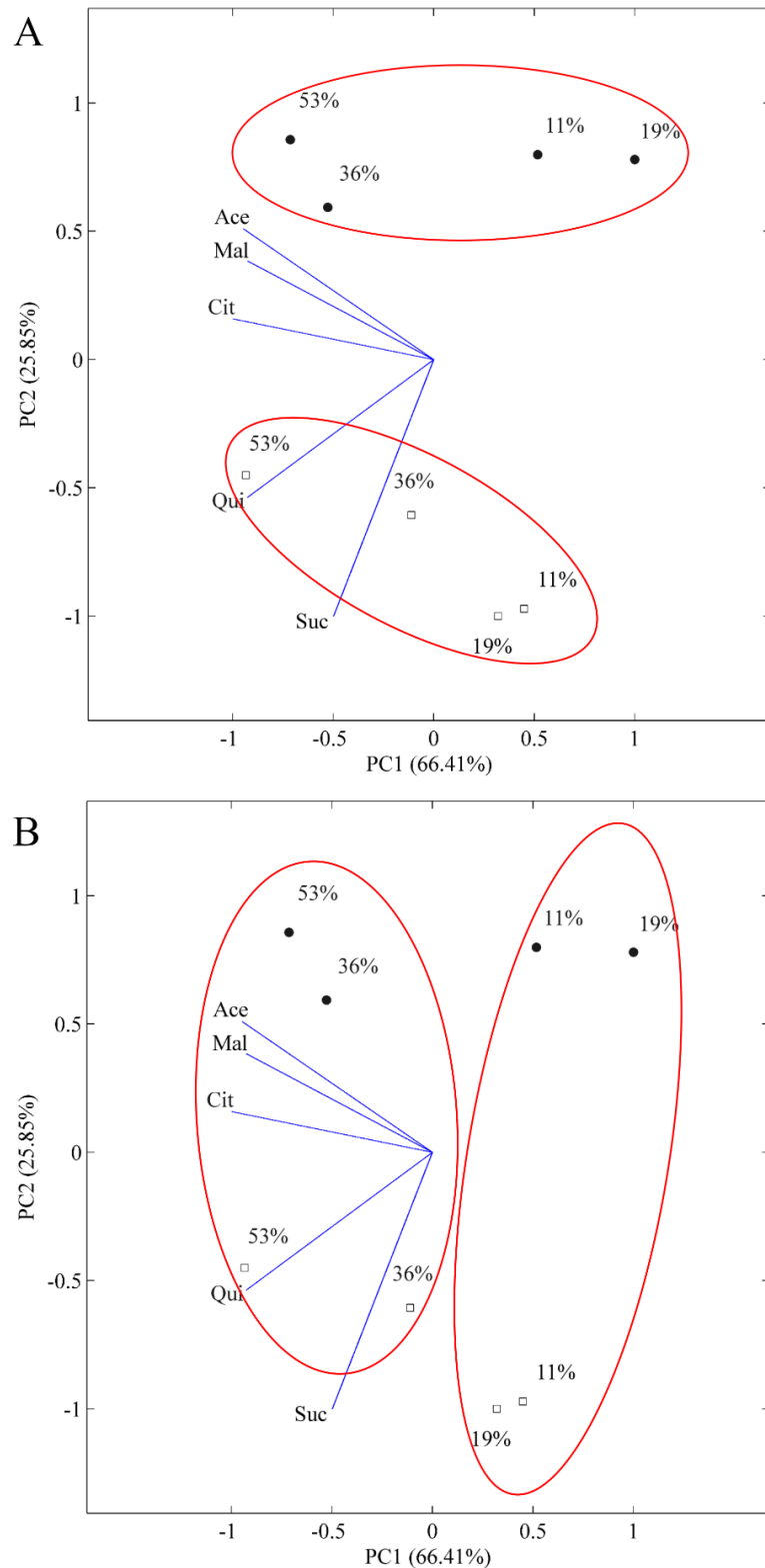
Figura 4 - Escores da PCA de ácidos orgânicos no endosperma de café arábica durante a secagem; café natural (●); café desmucilado (□).



Legenda: o valor percentual em cada ponto é o teor de água do café ($\pm 2\%$ b.u., exceto para $11 \pm 1\%$ b.u.) durante a secagem.

Fonte: Do autor (2018).

Figura 5 – Biplot da PCA de ácidos orgânicos no endosperma de café arábica durante a secagem; amostras agrupadas por processamento (A) e por teor de água (B); café natural (●); café desmucilado (□).



Legenda: cítrico (Cit), málico (Mal), quínico (Qui), succínico (Suc) e acético (Ace). O valor percentual em cada ponto representa o teor de água do café ($\pm 2\%$ b.u., exceto para $11 \pm 1\%$) durante a secagem. Fonte: Do autor (2018).

Na PCA se observa que independentemente da secagem, os ácidos acético, málico e cítrico são os ácidos que estão presentes em maior concentração no café analisado; além disso, existe uma tendência em todos os ácidos orgânicos encontrados a diminuir durante a secagem exceto no ácido succínico (Figura 5A).

Baseado na tendência geral de diminuição dos ácidos orgânicos no endosperma durante a secagem é possível estabelecer dois agrupamentos com os teores de água, que relacionam amostras dos dois tipos de processamento (via seca e via úmida) com teores de água $53\pm 2\%$ (b.u.) e $36\pm 2\%$ (b.u.) em um grupo e $19\pm 2\%$ (b.u.) e $11\pm 1\%$ (b.u.) em outro grupo (Figura 5B). Assim, é possível estabelecer que existe uma fase marcante durante a secagem compreendida entre os teores de água $36\pm 2\%$ (b.u.) e $19\pm 2\%$ para as amostras de café arábica, em que ocorre mudanças na composição química dos cafés obtidos, tanto pela via seca, quanto pela via úmida; considerando os ácidos orgânicos encontrados, essa fase possivelmente seja o ponto de referência para explicar a diferença nos dois tipos de cafés obtidos durante e no final da secagem.

O tempo decorrido na fase compreendida entre os teores de água $36\pm 2\%$ (b.u.) e $19\pm 2\%$ durante a secagem foi diferente para os dois tipos de processamento, apesar de possuir as mesmas condições de secagem (temperatura de 37 ± 1 °C e fluxo de ar médio de $24 \text{ m}^3\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}$ acima da camada de grãos). Assim, no café processado pela via seca essa fase durou 38,6 h, tempo maior que o gasto na mesma fase para o café processado pela via úmida 17,9 h. Segundo Siqueira et al. (2017), para café arábica processado pela via seca e sob condições de secagem de temperatura do ar de 40 °C e fluxo de ar $24 \text{ m}^3\text{min}^{-1}\text{m}^{-2}$, o tempo avaliado para passar de $36\pm 2\%$ (b.u.) a $17\pm 2\%$ (b.u.) foi de 36 h, valor semelhante ao obtido no presente estudo para esse tipo de processamento. Portanto, como observado por outros autores (MARQUES, 2006; SAATH et al., 2010; BORÉM et al., 2013a; SIQUEIRA et al., 2017), a remoção do exocarpo e do mesocarpo, no processamento úmido do café contribui na redução do tempo de secagem, observando-se sempre maiores tempos de secagem nos cafés naturais, os quais mantêm estes componentes anatômicos.

De acordo com Saath et al. (2010), por meio de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que nos teores de água intermediários de 30% e 20% (b.u.) durante a secagem ocorrem alterações importantes na estrutura celular. Analisando a secagem de café natural e café despulpado a temperaturas de 40 °C e 60 °C, após secagem preliminar em terreiro de 2 dias para o natural e 1 dia para o despulpado, foi possível observar que para o café despulpado a temperatura de 40 °C, fase de 30% e 20% (b.u.) ocorreu uma contração do volume celular e

o citoplasma foi relatado como intacto, enquanto que para a temperatura de secagem de 60 °C o que se observou foi uma expansão do citoplasma celular nessa fase e uma posterior contração até o teor de água de 11% (b.u.), com uma notável desestabilização da parede celular na maioria das células. No caso do café natural, para secagem a 40 °C, o citoplasma se contraiu gradativamente até o teor de água de 11% (b.u.), mas na temperatura de 60 °C, houve contração do citoplasma gradualmente até o teor de 30% (b.u.) e e na fase de 30% a 20% (b.u.) de teor de água o volume celular expandiu-se, e depois dessa fase a célula contraiu-se até atingir o teor de água de 11% (b.u.). Então, pode-se dizer que embora as maiores alterações aconteceram para a temperatura de secagem de 60 °C para ambos tipos de processamento, o intervalo de teores de água de secagem entre 30% e 20% (b.u.) constituíram uma fase marcante durante este processo.

Saath et al. (2010) também relatam que para o café natural, durante a secagem a 40 °C, o citoplasma contraiu-se gradativamente, com pequenas oscilações no seu conteúdo até atingir o teor de água de 11% (b.u.), mas na temperatura de secagem a 60 °C, o citoplasma contraiu-se de forma gradual até o teor de água de 30% (b.u.) e na fase de 30% a 20% (b.u.) de teor de água o volume celular expandiu-se, e em seguida, a célula contraiu-se até atingir o teor de água de 11% (b.u.). Então, pode-se dizer que embora as maiores alterações aconteceram para a temperatura de secagem de 60 °C para ambos tipos de processamento, o intervalo de teores de água de secagem entre 30% e 20% (b.u.) constituíram uma fase marcante durante este processo.

Siqueira et al. (2016) avaliando a secagem de café natural beneficiado com altos teores de água e seus impactos na qualidade relataram que quando este café foi beneficiado ao atingir o teor de 36±2% b.u. e a secagem foi continuada no endosperma até atingir o teor de água de 11% (b.u.), a bebida apresentou características sensoriais mais agradáveis, resultando em uma maior pontuação final e sendo descrita pelos degustadores como bebida com aspectos típicos de café descascado. Além disso, os autores relataram que o tempo total de secagem para o café beneficiado com teor de 36±2% b.u. foi menor que para outros cafés beneficiados com teores menores (29±2%, 22±2% e 17±2% b.u.) durante a secagem e que o beneficiamento não comprometeu a qualidade quando comparado com o café processado completamente pela via seca. O relato anterior sugere que existe uma fase a partir de 36±2% b.u. durante a secagem no endosperma, que constitui um ponto de inflexão nas mudanças que acontecem entre os cafés obtidos do processamento pela via seca e úmida.

O uso de técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC e análise multivariada do perfil de ácidos orgânicos durante a secagem servem como ferramentas para estabelecer quais mudanças acontecem na composição química do endosperma do café arábica

durante a secagem, com ocorrência de uma fase marcante entre os teores de $36\pm 2\%$ (b.u.) e $19\pm 2\%$ (b.u.), e diferencia os cafés processados pela via seca dos processados pela via úmida. A presença ou não do exocarpo e mesocarpo influenciam no que acontece nessa fase marcante quando os cafés são submetidos às mesmas condições de secagem, sendo que essa fase ocorre durante maior tempo no café secado com esses componentes anatômicos intactos (via seca). É importante realizar coleta de dados nesta fase de secagem com teores de água mais próximos para estabelecer um perfil desse ponto de inflexão de uma forma mais detalhada.

Pode-se dizer, portanto, que além das explicações da diferença na composição química dos cafés atribuídas ao genótipo, ambiente e processamento (RIBEIRO et al., 2016), existem momentos relevantes durante a secagem onde acontecem reduções drásticas na composição química do endosperma do café. Como foi dito, é possível observar essas mudanças com técnicas de microscopia eletrônica de varredura, e o perfil de ácidos orgânicos constitui uma ferramenta nova e adicional, para explicar como acontecem essas importantes variações nos momentos mais relevantes durante o processo de secagem.

4.2 Perfil de ácidos graxos

Foram identificados 9 ácidos graxos que apareceram tanto no café processado pela via seca (café natural), quanto no café processado pela via úmida (café desmucilado), incluindo os ácidos graxos saturados palmítico, esteárico, nonadecanóico, behênico e lignocérico, ácidos graxos poli-insaturados linoléico e linolênico e os ácidos graxos monoinsaturados elaídico e eicosenoico. Na Tabela 2 são apresentadas as médias das áreas relativas dos picos obtidos para os ácidos graxos identificados segundo a fonte de variação: teor de água. O resultado da análise de variância indicou que não houve interação entre as fontes de variação: processamento e teor de água; também não houve diferenças estatisticamente significativas no valor de área relativa para cada ácido durante todo o processo de secagem.

Tabela 2 – Médias das áreas relativas (% da área total) dos ácidos graxos identificados durante a secagem, no endosperma de café arábica processado pela via seca e pela via úmida.

Ácido graxo	Teor de água (%b.u.)			
	53±2	36±2	19±2	11±1
Palmítico (C16:0)	29,26a	23,60a	16,99a	20,09a
Esteárico (C18:0)	10,77a	10,28a	10,96a	10,93a
Elaídico (C18:1t)	9,04a	8,34a	8,95a	8,72a
Linoléico (C18:2)	44,53a	51,40a	57,30a	53,66a
Nonadecanóico (C19:0)	3,09a	2,56a	2,50a	3,23a
Eicosenoico (C20:1)	0,49a	1,09a	0,51a	0,50a
Linolênico (C18:3)	2,00a	1,33a	1,71a	1,67a
Behênico (C22:0)	0,58a	0,73a	0,85a	0,88a
Lignocérico (C24:0)	0,22a	0,66a	0,24a	0,33a

Legenda: médias com a mesma letra na mesma linha indicam que não existem diferenças estatisticamente significativas na porcentagem relativa de cada ácido durante a secagem, com base no teste de Scott-Knott ($p < 0.05$).

Fonte: Do autor (2018).

De acordo com a Tabela 2, os ácidos linoléico e palmítico se destacaram por apresentar as maiores médias de áreas relativas durante todo o processo de secagem, tanto para café natural, quanto para o café desmucilado. Os ácidos nonadecanóico, eicosenoico, linolênico, behênico e lignocérico, apresentaram os menores valores de áreas relativas durante todo o processo de secagem sendo inferiores a 5%.

A Tabela 3 apresenta as médias das áreas relativas dos ácidos graxos identificados, para a fonte de variação: processamento. Só apresentaram-se diferenças estatisticamente significativas entre as áreas relativas do ácido elaídico e nonadecanóico, sendo maior no processamento pela via úmida para os dois ácidos.

Tabela 3 – Médias por tipo de processamento das áreas relativas (% da área total) dos ácidos graxos identificados no endosperma de café arábica durante a secagem.

Ácido graxo	Processamento	
	Via seca (Natural)	Via úmida (Desmucilado)
Palmítico (C16:0)	25,39a	19,58a
Esteárico (C18:0)	10,13a	11,34a
Elaídico (C18:1t)	8,02b	9,51a
Linoléico (C18:2)	50,87a	52,58a
Nonadecanóico (C19:0)	2,39b	3,30a
Eicosenoico (C20:1)	0,75a	0,54a
Linolênico (C18:3)	1,36a	2,00a
Behênico (C22:0)	0,67a	0,85a
Lignocérico (C24:0)	0,41a	0,32a

Legenda: médias com a mesma letra na mesma linha indicam que não existem diferenças estatisticamente significativas na porcentagem relativa de cada ácido entre os processamentos, com base no teste de Scott-Knott ($p < 0.05$).

Fonte: Do autor (2018).

Outras pesquisas relataram as porcentagens de ácidos graxos no endosperma de café Arábica no final da secagem (café cru), com valores para ácido palmítico entre 31,85% - 38,64%, esteárico 6,74% - 8,37%, elaídico 8,9% - 10,23%, linoléico 38,10% - 45,50%, eicosenoico 0,03% - 0,36%, linolênico 1,14% - 1,88%, behênico 0,32% - 0,84% e lignocérico 0,01% - 0,30% (BERTRAND et al., 2008; JOËT et al., 2010; RIBEIRO, 2017). Os resultados obtidos neste estudo (Tabela 2), para o teor de água $11 \pm 1\%$ (b.u.) nos dois tipos de processamento (via seca e úmida) são muito próximos aos relatados pelos autores no caso do ácido elaídico, behênico e lignocérico; menor para o ácido palmítico; maiores para o ácido esteárico, linoléico e eicosenoico; o ácido linolênico se encontra de acordo com os dados da literatura mencionada.

Na literatura não se encontraram relatos de porcentagens de ácidos graxos para o café durante a secagem. Porcentagens em termos de área relativa de ácidos graxos no café, para

elevados teores de água foram relatados por Joët et al. (2010), os quais encontraram para endospermas de café cereja, valores de área relativa do ácido palmítico de 35,637%, esteárico 7,022%, linoléico 43,581%, eicosenoico 0,284%, linolênico 1,898%, behênico 0,522% e lignocérico 0,209%. Os resultados obtidos neste estudo (Tabela 2), para o teor de água $53\pm 2\%$ (b.u.) nos dois tipos de processamento (via seca e úmida) são maiores aos relatados pelos autores para o ácido esteárico, linoléico e eicosenoico; menor para o ácido palmítico e no caso do ácido linolênico, behênico e lignocérico se encontram em valores próximos aos relatados pelos autores.

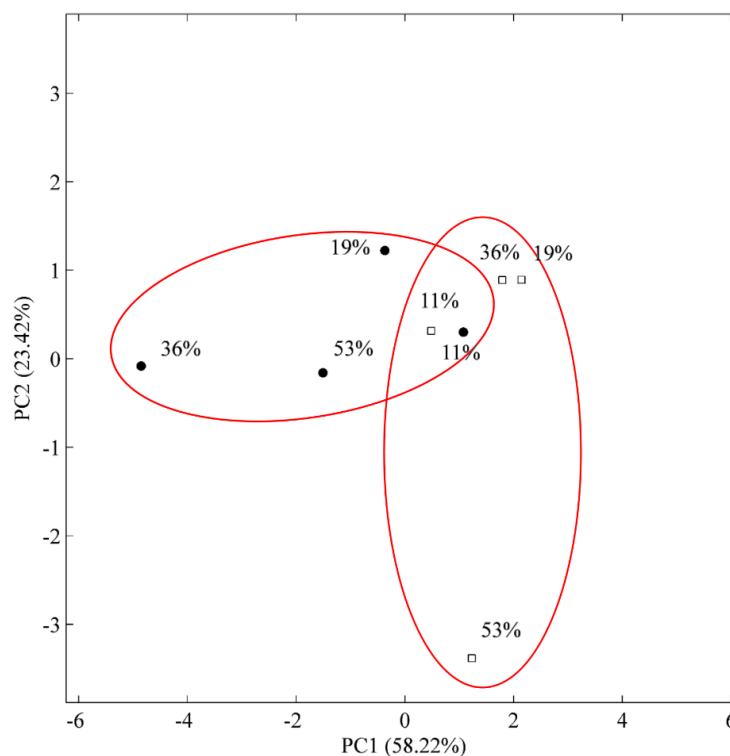
Baseados no valor final de ácidos graxos, atingido no teor de água de $11\pm 1\%$ (b.u.), o qual não teve diferenças estatisticamente significativas com os outros teores de água durante a secagem, é possível verificar que nos ácidos graxos identificados neste estudo (Tabela 2), o 64,55% da composição corresponde a ácidos graxos insaturados e o 55,33% corresponde a ácidos graxos poli-insaturados; entre os ácidos graxos insaturados, o elaídico é um ácido graxo trans monoinsaturado, isômero do ácido oleico. Budryn et al. (2012) relatam que é improvável que o conteúdo de ácidos graxos trans em amostras de café cru esteja relacionado a componentes naturais e pode ser devido às condições experimentais. No entanto, a presença do ácido elaídico já foi relatada para grão de café verde (cru) em outros estudos (BERTRAND et al., 2008; FIGUEIREDO et al., 2015). Os ácidos graxos saturados tiveram uma composição de 35,46% de área relativa do total de ácidos graxos. As proporções de ácidos graxos anteriores estão de acordo com o relatado por Chu (2012), quem menciona que a maioria de ácidos graxos no café são insaturados.

O linoleico é relatado como o maior ácido graxo poli-insaturado e o palmítico como o maior ácido graxo saturado na composição do café (KOBELNILK et al., 2014; RENDÓN; SALVA; BRAGAGNOLO, 2014). Os resultados neste estudo concordam com essas proporções, com 53,66% de área relativa para o ácido linoleico e 20,09% no caso do palmítico, para o teor de água final da secagem $11\pm 1\%$ (b.u.), tanto no café processado pela via seca, quanto no processado pela via úmida (Tabela 2).

Para uma melhor compreensão das alterações dos ácidos graxos durante a secagem do café nos dois tipos de processamento (via seca e úmida), foi necessária uma análise de componentes principais (PCA). Na Figura 6 aparecem os escores do perfil de ácidos graxos para os dois tipos de café. Se pode observar que existe uma tendência de formação de dois grupos, um para o café processado pela via seca e um para o processado pela via úmida. No

entanto, existem dois pontos que estão compartilhados pelos dois tipos de processamento, pertencentes ao teor de água $11\pm 1\%$ (b.u.), ou seja, ao final da secagem.

Figura 6 - Escores da PCA de ácidos graxos no endosperma de café arábica durante a secagem; café natural (●); café desmucilado (□).

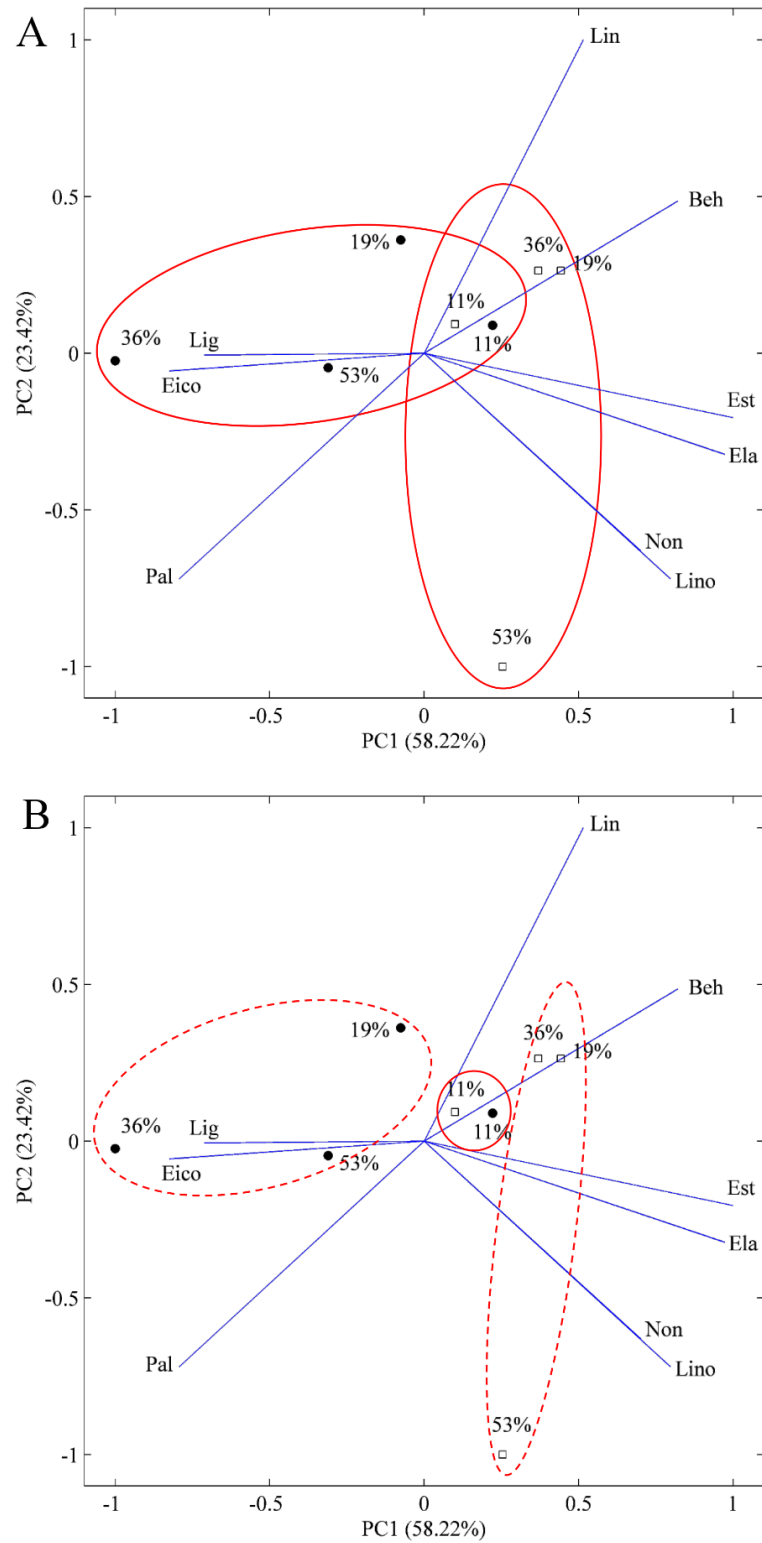


Legenda: o valor percentual em cada ponto é o teor de água do café ($\pm 2\%$ b.u., exceto para $11\pm 1\%$ b.u.) durante a secagem.

Fonte: Do autor (2018).

A Figura 7 apresenta o biplot da análise PCA e se pode observar os vetores que representam cada um dos ácidos graxos identificados no endosperma do café durante a secagem. A Figura 7A permite ver os pontos agrupados por tipo de processamento e de acordo com ela, os ácidos que mais contribuem na diferenciação química do café natural foram o lignocênico, eicosenoico e o palmítico. Na mesma Figura 7A se pode observar que os ácidos linoléico, behênico, esteárico, elaídico, nonadecanóico e linolênico foram os que mais contribuíram na diferenciação química do café desmucilado.

Figura 7 - Biplot da PCA de ácidos graxos no endosperma de café arábica durante a secagem; amostras agrupadas por processamento (A) e por teor de água (B); café natural (●); café desmucilado (□).



Legenda: palmítico (Pal), esteárico (Est), elaídico (Ela), linoléico (Lin), nonadecanóico (Non), eicosenoico (Eico), linolênico (Lino), behênico (Beh), lignocérico (Lig). O valor percentual em cada ponto representa o teor de água do café ($\pm 2\%$ b.u., exceto para $11 \pm 1\%$) durante a secagem.

Fonte: Do autor (2018).

A Figura 7B apresenta o biplot da PCA de ácidos graxos no endosperma de café Arábica agrupados por teor de água, como resultado da presença dos 9 ácidos graxos encontrados durante a secagem. Aparecem 3 agrupamentos: um deles pertencente aos altos teores de água para o café processado pela via seca, outro também para altos teores de água de café processado pela via úmida e um grupo pequeno que contém as amostras dos teores de água de $11\pm 1\%$ (b.u.) tanto do café processado pela via seca, quanto do café processado pela via úmida. Segundo os ácidos graxos encontrados, no teor de $11\pm 1\%$ (b.u.) para os dois tipos de cafés não houve diferenças significativas na composição dos ácidos graxos. No entanto, nos altos teores houve algumas diferenças: o café desmucilado teve uma redução drástica dos teores de ácidos graxos para altos teores de água, assim, os ácidos que mais contribuíram nessa redução foram o palmítico e o linolênico, nos quais se pode observar a diferença marcada no teor desses dois ácidos, quando o café passa de teor de água de $53\pm 2\%$ (b.u.) para $36\pm 2\%$ (b.u.). O ácido nonadecanóico e elaídico estiveram em maior concentração para o teor de água $53\pm 2\%$ (b.u.) no café desmucilado. No café natural a redução do teor de ácidos graxos que mais contribuíram, aconteceu abaixo do teor de água de $19\pm 2\%$ (b.u.).

A análise da composição química dos ácidos graxos para os dois tipos de processamento estudados: via seca (café natural) e via úmida (café desmucilado), permitiu ver, que no final da secagem (teor de água de $11\pm 1\%$) tanto nas médias obtidas pelo análise de variância da Tabela 2, quanto na PCA da Figura 7B, não existem diferenças entre os valores de ácidos graxos dos dois tipos de processamento. Um resultado semelhante foi observado por Rendón, Salva e Bragagnolo (2014), entre café Arábica processado pela via seca (natural) e pela via úmida (descascado), secados sob sombra até cerca de 12% (b.u.) de teor de água, onde não foram encontradas diferenças significativas entre a composição dos 16 ácidos graxos identificados por eles.

De acordo com a Tabela 2, durante a secagem não houve diferenças significativas da composição dos ácidos graxos identificados. Isso coincide com o relatado por Joët et al. (2010), quem avaliou a influência do processamento úmido (descascado com fermentação e secagem até o teor de água de 11% b.u.) em café Arábica, encontrou um aumento no conteúdo lipídico durante o processamento, mas o teor de ácidos graxos não foi afetado significativamente pelo processamento via úmida; a avaliação só foi feita no endosperma de café para dois pontos: em estágio cereja e no final da secagem.

No entanto, a análise da PCA do presente estudo, na Figura 7B permite observar um agrupamento dos altos teores de água ($53\pm 2\%$, $36\pm 2\%$ e $19\pm 2\%$ b.u.) para cada tipo de

processamento (via seca e via úmida) durante a secagem. Segundo Rendón et al. (2013), em um estudo sobre atividade enzimática antioxidante e teor de peróxido de hidrogênio durante a secagem de café Arábica, para dois tipos de processamento: café processado pela via seca (natural) e café processado pela via úmida (café descascado), relatam que parece que o processo de secagem leva a uma condição de estresse oxidativo em ambos tipos de processamento, o qual é controlado de forma mais eficiente no café descascado, principalmente pela ação da enzima guaiacol peroxidase com uma redução no peróxido de hidrogênio. No presente estudo, durante a secagem o café processado pela via úmida (desmucilado) apresentou as variações de valor de ácidos graxos mais drásticas ao passar do teor de água de $53\pm 2\%$ (b.u.) para $36\pm 2\%$ (b.u.), observando-se que o ácido palmítico e o linolênico foram os que mais contribuíram nesse comportamento. O café natural, só apresentou reduções abaixo do teor de água de $19\pm 2\%$ (b.u.).

O comportamento dos ácidos graxos encontrados durante a secagem no presente estudo está relacionado com o processamento que recebeu o café (via seca ou via úmida), ou seja, ainda que os dois cafés foram submetidos às mesmas condições de secagem, com a remoção do exocarpo e mesocarpo no café desmucilado, o tempo decorrido para passar do teor de água inicial de $53\pm 2\%$ (b.u.) para $36\pm 2\%$ (b.u.) foi de 13,7 h aproximadamente, apresentando nesse período diferenças marcadas de diminuição no conteúdo de ácidos graxos. Esse mesmo intervalo no café natural foi decorrido em 60,4 h aproximadamente, sem apresentar reduções significativas no teor dos ácidos. Assim, o tempo para que o café natural passara de $53\pm 2\%$ (b.u.) a $19\pm 2\%$ (b.u.) foi de 99 h aproximadamente e no café desmucilado foi de 32,4 h. No final da secagem, o tempo decorrido para passar do teor de água de $19\pm 2\%$ (b.u.) para $11\pm 1\%$ (b.u.), foi de 25,8 h no café natural e 15,7 h no café desmucilado.

Até agora, a composição de ácidos graxos nos grãos de café verde (cru) tem sido explicada pela interação de fatores que incluem a espécie e condições climáticas do lugar onde se estabelece a cultura (ALVES et al., 2003; VILLARREAL et al., 2009; JOËT et al., 2010). O que ocorre com os ácidos graxos depois da secagem foi relatado por Rendón, Salva e Bragagnolo (2014), que observaram um aumento no teor de ácidos graxos livres durante o armazenamento de grão de café Arábica verde (cru) durante o armazenamento. Estes autores relataram que a presença de ácidos graxos insaturados, substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico e grupos carbonilo no café, ao início do armazenamento, indicam uma predisposição a reações oxidativas durante esse processo, sendo os ácidos graxos insaturados altamente suscetíveis à oxidação e constituem o 50% do teor lipídico total do café. Além disso, Laffargue, Kochko e Dussert (2007) relatam que os ácidos graxos livres são associados como

agentes desestabilizadores das membranas celulares e o seu incremento durante o armazenamento está associado à perda de viabilidade de sementes de café.

O processo de torra pode induzir mudanças químicas no grão de café. Anese et al. (2000) analisaram o efeito de diferentes pontos de torra sobre as reações oxidativas do óleo de café Arábica e observaram que a torra não afetou o nível de oxidação da fração lipídica; o óleo de café se manteve estável, sendo isso relacionado com a presença de produtos da reação Maillard com coloração escura lipossolúveis. Budryn et al. (2012) relatam que a reação de Maillard e de caramelização são as responsáveis pelo escurecimento dos grãos de café e pela formação do aroma torrado, dependendo do nível de teor de água no grão. Eles afirmam que o teor de água final dos grãos torrados de café durante a torração depende de duas transformações: a evaporação da água sob a influência do fluxo de ar quente e a secreção de água de reações químicas como a de Maillard, caramelização e pirólise.

Budryn et al. (2012) analisaram diferentes temperaturas e umidades elevadas do ar no processo de torra de café Robusta e avaliaram as alterações químicas oxidativas que ocorrem durante o processo de torra no óleo de café: valor de peróxidos, dienos conjugados e trienes indicadores de conteúdo e composição de ácidos graxos. Eles concluíram que o teor de óleo do café Robusta, no processo de torra, é um componente relativamente estável e a altas temperaturas de torração como 210 °C e 216 °C, aumenta significativamente, mesmo levando em consideração a evaporação de água, devido à quebra de carboidratos, aminoácidos livres e proteínas e evaporação dos produtos de sua composição. De acordo como os resultados destes autores, o óleo de café esteve composto por uma proporção similar de ácidos graxos saturados (em torno de 45%), sendo o palmítico o mais representativo e ácidos graxos poli-insaturados (cerca de 45%), liderado pelo ácido linoleico. Assim, as condições de torra influenciaram a composição do óleo de café em pequena escala e considerando as propriedades nutricionais, as melhores condições de torra foram: temperatura 210 °C, ar de torra com 1% de umidade e 1 m.s⁻¹ de velocidade. Nestas condições o grão obteve uma avaliação muito elevada do aroma e tempo de torra foi relativamente curto.

No óleo extraído de café Arábica torrado tem sido identificados compostos voláteis responsáveis pelo aroma agradável do café torrado (CALLIGARIS et al., 2009; BENAVIDES; DORADO; CAMARGO, 2016). Grãos de café Arábica provenientes de uma mistura de duas variedades com teor de água de 11,5% (b.u.), foram submetidos ao processo de torra a 200 °C por 13 min (torra meia) por Benavides, Dorado e Camargo (2016), atingindo classificação de cor Agtron/SCA N°45 (meio escuro) e pontuação de 80 pontos. Os autores relatam que foi feita

a extração do óleo do café torrado e moído com fluido supercrítico sob diferentes condições de pressão e temperatura. Identificaram 41 compostos voláteis na análise do perfil aromático no extrato de óleo obtido do café, os quais em porcentagem de área relativa, pertencem à família dos furanos (21,74-29,63%), pirazinas (12,5-22,86%), cetonas (5,00-17,14%), fenóis (6,45-17,07%), pirróis (7,69-12,50%), piridinas (2,17-3,23%), lactonas (2,17-3,70%), tiofenos (2,38-3,23%), tiazóis (2,17-2,50%), ácidos carboxílicos (2,55-7,69%), entre outros.

Os principais ácidos graxos encontrados por Benavides, Dorado e Camargo (2016) no óleo de café Arábica torrado e moído foram o ácido palmítico, com uma porcentagem média de 46,07% e o ácido linoleico com 32,89%. Em menor proporção foram encontrados os ácidos oléico com 8,02%, esteárico com 6,61%, araquídico com 1,89% e linolênico com 1,23%. Embora os autores não relatem comparações com a proporção de ácidos graxos no grão verde (cru) empregado, pode-se dizer que nas condições utilizadas por eles no experimento, a predominância do ácido palmítico e linoleico mantiveram a maior proporção da composição dos ácidos graxos, como foi observado no presente estudo para grão verde no teor de água de $11 \pm 1\%$ (b.u). Benavides, Dorado e Camargo (2016) relatam que em termos gerais, o óleo de café teve entre 49,35 e 59,17% de ácidos graxos saturados, 4,30–9,69% de ácidos graxos monoinsaturados e 29,45-39,18% de ácidos graxos poli-insaturados. Essas proporções de ácidos graxos também apresentam uma mudança respeito das obtidas no presente estudo para grão verde para teor de água $11 \pm 1\%$ (b.u), onde as proporções foram menores para os ácidos graxos saturados, quando comparados com os poli-insaturados.

Toci et al. (2013) estudaram as mudanças no teor e composição de ácidos graxos contidos nas frações de triacilgliceróis e ácidos graxos livres de café Arábica torrado em dois graus de cor (meia clara e meia escura), durante o armazenamento sob diferentes temperaturas (5°C e 25°C) e condições atmosféricas (ar e N₂). Eles confirmaram a hipótese da hidrólise de triacilgliceróis e oxidação de ácidos graxos livres durante o armazenamento de café torrado. Relatam que a oxidação de ácidos graxos livres é a responsável pela formação de um grande número de compostos voláteis, queda de atributos positivos, como frescura e formação do atributo rigidez. Na amostra de café torrado fresco com torra meia clara houve detecção de ácidos graxos livres (só insaturados), enquanto na amostra de café torrado fresco com torra meia escura nenhum tipo de ácido graxo livre foi detectado.

O conhecimento dos ácidos graxos tem importância nutricional e industrial. A composição do óleo de café pode ser uma fonte de peróxidos e ácidos graxos trans na dieta humana e no processamento industrial, o óleo do café é extraído dos restos da produção de café

instantâneo e é um agente popular para aromatizar produtos alimentícios, portanto, nesse tipo de processamento a torra deve limitar as mudanças desfavoráveis (BUDRYN et al., 2012). Em geral, os óleos vegetais são ricos em ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial e, portanto, este óleo pode ser utilizado para fins nutricionais, além de ter outras vantagens para as indústrias de café solúvel, doces, tintas e cosméticos (KOBELNILK et al., 2014). O ácido linoleico é um ácido graxo poli-insaturado essencial na nutrição humana pela sua participação na síntese de prostaglandinas e outros processos biológicos relacionados à regeneração celular; sua ausência tem sido associada a distúrbios dermatológicos e é útil em tratamentos de pele seca, portanto, os óleos ricos neste ácido graxo e outros, como os ácidos palmítico, esteárico e oleico são uma excelente matéria prima para cosméticos (BENAVIDES; DORADO; CAMARGO, 2016).

O ácido palmítico é um ácido graxo saturado abundante na dieta humana devido à sua presença em alimentos como carne, manteiga e óleos de palma de coco. Seu consumo é considerado não saudável, pois aumenta os níveis sanguíneos de colesterol de baixa densidade, no entanto, tem sido amplamente empregado em formulações de produtos para cuidados com a pele, sabonetes e cremes de barbear. Além disso, estudos identificaram que esse ácido graxo pode ser responsável pela atividade antimicrobiana de alguns extratos (BENAVIDES; DORADO; CAMARGO, 2016).

Em termos da influência dos ácidos graxos e a qualidade sensorial da bebida de café, Figueiredo et al. (2015) pesquisaram a relação entre a composição de ácidos graxos e as características sensoriais de diferentes genótipos de Bourbon cultivados sob diferentes condições edafoclimáticas. Ácidos graxos saturados, incluindo ácido araquídico, esteárico e palmítico, foram descritos como potenciais discriminadores da qualidade dos cafés especiais, indicando melhor qualidade sensorial. Por outro lado, os ácidos graxos insaturados, incluindo o ácido elaídico, oleico, linoleico e linolênico, podem estar relacionados a cafés com acidez, fragrância, corpo e sabor menos intensos.

4.3 Compostos voláteis

São apresentados na Tabela 4, as áreas relativas dos compostos voláteis detectados no café torrado, para os dois tipos de processamento analisados (via seca e via úmida). No total, foram encontrados 40 compostos, que apareceram tanto no café natural, quanto no desmucilado. Além das moléculas pertencentes aos compostos 10, 12, 18 e 25, foram achados compostos dos grupos químicos dos ácidos (composto 40), álcoois (composto 17), aldeídos (compostos 3, 4, e 5), alcanos (composto 15), ésteres (composto 2), furanos (compostos 1, 6, 16, 30, 32, 35, 36 e 39), cetonas (compostos 7, 9, 11, 26 e 28), lactonas/furanones (composto 38), pirazinas (compostos 14, 21, 22, 23, 24 e 27), piridinas (composto 13), pirroles (composto 37). No entanto, houve sete compostos que apareceram nos dois tipos de café (natural e desmucilado), porém, não foram identificados na literatura: 8, 19, 20, 29, 31, 33 e 34. Esses compostos não identificados, foram considerados na análise quimiométrica dos compostos voláteis.

Uma primeira análise exploratória dos 40 compostos foi feita para avaliar se os dois tipos de café tinham diferenças químicas nos resultados de porcentagens de área relativa em que esses compostos se apresentaram, tanto no café natural, quanto no desmucilado, além de identificar possíveis compostos destacados em cada um deles. Na Figura 8A, aparecem os escores da PCA dos compostos voláteis, na qual, de acordo com os componentes principais PC1 e PC2, se evidencia que existe de forma geral, uma diferenciação química entre os dois tipos de café. Porém, existe ainda a necessidade de estabelecer se aquelas amostras que encontram-se superpostas entre os dois grupos, permitem diferenciar ou não os cafés. Pode-se estabelecer, que embora não exista uma separação completa nos dois processamentos, os compostos 3, 15, 18, 28, 29, 30, 31, 36, 37, 38, 39 e 40, não apresentam grande influência na separação química entre eles (Figura 8B).

A fim de encontrar diferenças nos compostos voláteis dos dois tipos de processamento de café, posteriormente foi realizada uma PLS-DA, para gerar um modelo de classificação entre eles. O modelo foi otimizado com o objetivo de definir o número de variáveis latentes, usando a validação cruzada. Assim, o número de variáveis latentes (LV do inglês), foi definido em 5, resultando em um modelo de 5 dimensões, que classificou corretamente 100% das amostras (Figuras 9 e 10). Observa-se que existe uma diferença química na composição dos compostos voláteis dos cafés processados pela via seca e via úmida, de acordo com o gráfico de escores da Figura 9, onde aparece um agrupamento para cada tipo de café.

Tabela 4 – Áreas relativas dos compostos voláteis presentes no grão torrado do café processado pela via seca (natural) e pela via úmida (desmucilado).

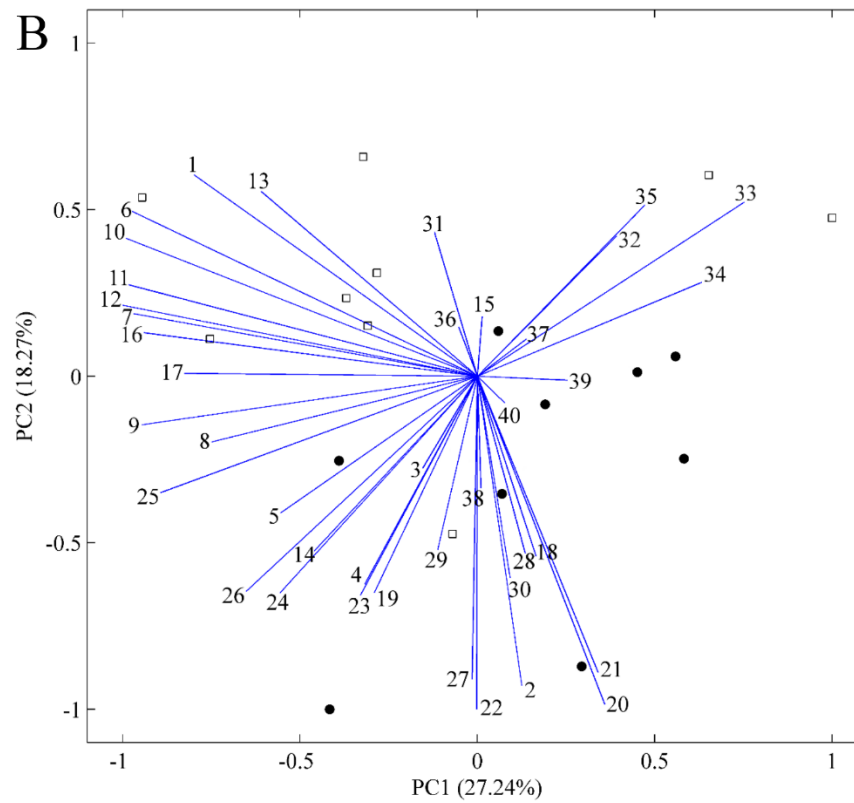
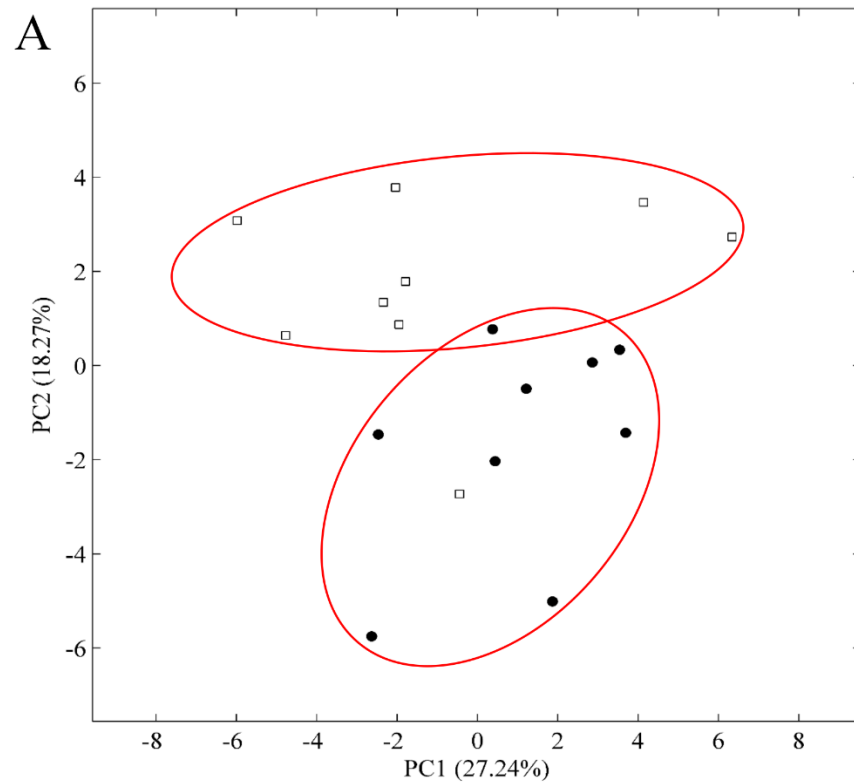
N°	Composto	Processamento		Relatados na literatura
		Via seca	Via úmida	
1	2-Metil furano	4,7881	5,7622	III, IV, V, VI, VII, XI
2	Ácido acético, éster etílico	0,4574	0,1900	III
3	Butanal	1,1386	1,1650	II, III, IV
4	2-Metil butanal	7,0572	5,4188	I, II, III, IV, V, VII, IX
5	3-Metil butanal	2,2566	1,9719	I, II, III, IV, V, VII
6	2,5-Dimetil furano	0,2855	0,3686	III, VI, VII
7	2-Pentanona	0,1836	0,2006	VI
8	NI	2,3991	2,4553	
9	2,3-Pentanodiona	4,4270	4,4471	I, III, IV, V, IX, X
10	1-Metil 1H-pirrol	0,5847	0,6864	V
11	3,4-Hexanodiona	0,1929	0,2083	III, V, VII
12	3-Metil fenol (m-cresol)	0,4118	0,4373	VII
13	Piridina	5,1972	6,5110	III, V, VI, VII, VIII, X, XIII
14	Pirazina	1,2654	1,2538	III, V, VI, VII, VIII, X
15	Decametil ciclopentasiloxano	0,0995	0,1100	VIII
16	2-(metoxi metil) furano	0,1980	0,2170	III, XI
17	3-Metil-3-butenol-1-ol	0,2109	0,2217	III
18	Metil pirazina	7,2509	6,7796	VII, XII, XIII
19	NI	0,3223	0,3003	
20	NI	3,4580	3,2142	
21	2,5-Dimetil pirazina	1,0980	1,0161	III, V, VI, X, XIII
22	2,6-Dimetil pirazina	0,9114	0,8594	III, V, VI, X, XIII
23	Etil pirazina	0,8913	0,8969	VII
24	2,3-Dimetil pirazina	0,1605	0,1408	III, V, VI, X
25	1-Metoxi-2-butanol	0,3666	0,3797	II
26	2-Hidroxi-3-pentanona	0,2062	0,2043	III, XII
27	2-Etil-6-metil-pirazina	0,2630	0,2414	III, V, VI, X, XIII
28	1-Hidroxi-2-butanona	2,0465	2,0765	III, V, X
29	NI	1,0225	1,0180	
30	Furfural	14,5560	14,2496	IV, IX, X, XII, XIII
31	NI	1,2299	1,4167	
32	2-Acetilfurano	9,2489	8,8872	III, V, VI, VII, X
33	NI	1,6449	1,7187	
34	NI	0,7189	0,6607	
35	Acetato 2-furanometanol	1,7341	1,8866	VI, VII, VIII
36	5-Metil-2-Furanocarboxialdeido	4,4458	4,7354	V, VII, VIII, XII, XIII
37	1-Metil-1H-Pirrol-2-carboxialdeido	0,4539	0,4854	V, VII, X
38	Gama-butirolactona	0,1722	0,1664	III, VI, X, XIII
39	2-Furanometanol	15,4846	15,9057	V, VII, VIII, XII
40	3-Metil ácido butanoico	1,1602	1,1356	IV, VII, IX, X

I (SEMELROCH; GROSCH, 1995); II (AMSTALDEN; LEITE; MENEZES, 2001); III (SANZ et al., 2001); IV (YERETZIAN et al., 2002); V (AKIYAMA et al., 2003); VI (RYAN et al., 2004); VII (RIBEIRO et al., 2009); VIII (SOMPORN et al., 2011); IX (FISK et al., 2012); X (CHEONG et al., 2013); XI (PETISCA et al., 2013); XII (GLOESS et al., 2014); XIII (POYRAZ et al., 2016).

NI (Não identificado na literatura).

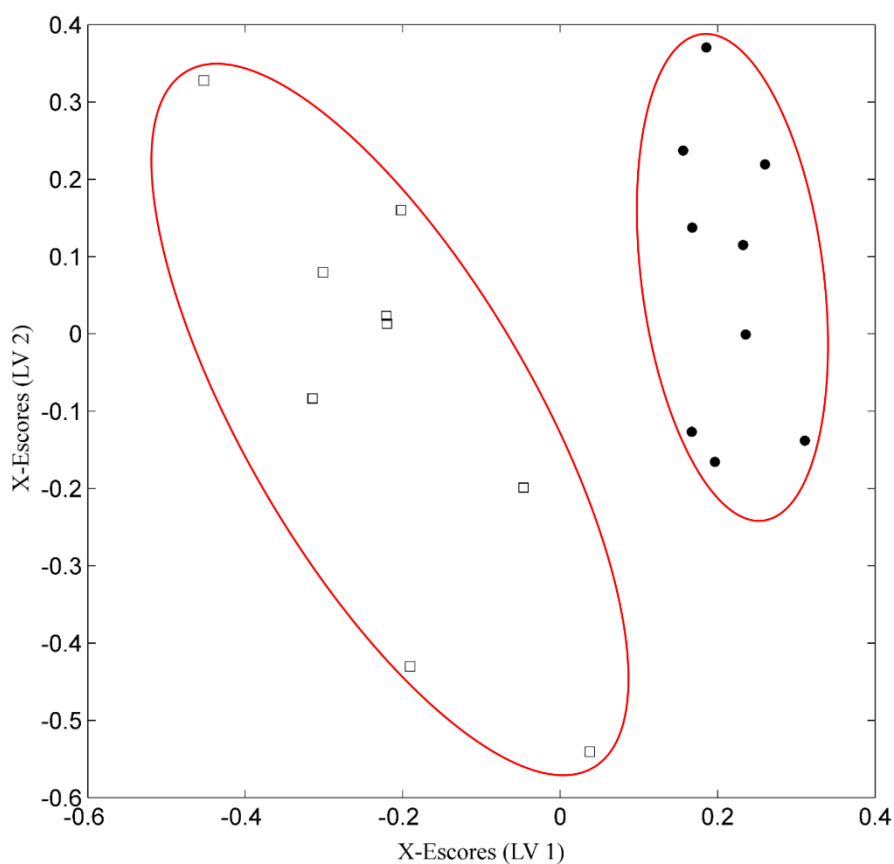
Fonte: Do autor (2018).

Figura 8 - Escores da PCA de compostos voláteis no café torrado (A); biplot da PCA de compostos voláteis no café torrado (B); café natural (●); café desmucilado (□).



Fonte: Do autor (2018).

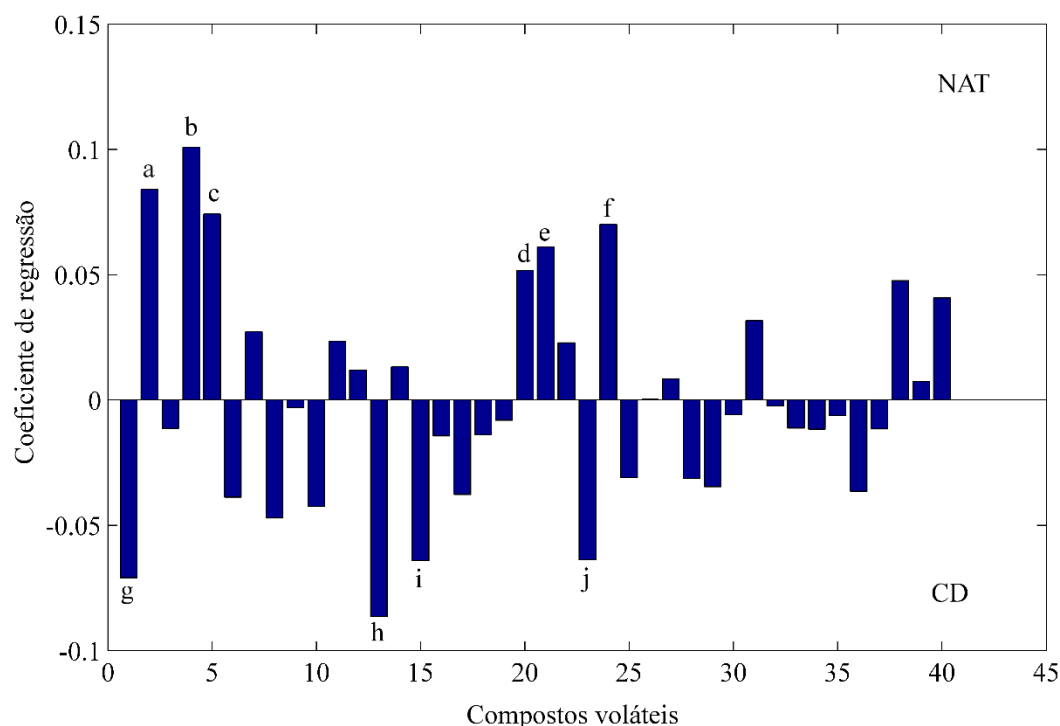
Figura 9 – Escores do modelo PLS-DA de compostos voláteis no café torrado; café natural (●); café desmucilado (□).



Fonte: Do autor (2018).

A Figura 10, permite identificar quais compostos voláteis se destacam em cada tipo de café. Nela, os compostos com coeficientes de regressão positivo, representam os compostos que mais influenciam a separação do café natural do desmucilado. Principalmente, se destacam no café natural, os compostos ácido acético, éster etílico, 2-metil butanal, 3-metil butanal, 2,5-dimetil pirazina, 2,3-dimetil pirazina e em menor proporção, um dos compostos não identificados (corresponde ao número 20 da Tabela 4). No café desmucilado, se destacam os compostos 2-metil furano, piridina, decametil ciclopentasiloxano e etil pirazina. Abreu (2018), relatou diferenças de compostos marcadores entre café natural e café cereja descascado; no café natural predominaram os compostos etanol e piridina e no cereja descascado os compostos 2,3 pentanodiona, 1-hidroxi 2-propanona, furfural e 2-metilpirazina.

Figura 10 – Coeficiente de regressão no modelo do PLS-DA dos compostos voláteis no café torrado.



Legenda: as barras do lado positivo do coeficiente de regressão, são os compostos mais destacados no café natural (NAT) e as do lado negativo, os compostos mais destacados no café desmucilado (CD); a) Ácido acético, éster etílico; b) 2-Metil butanal; c) 3-Metil butanal; d) Não identificado; e) 2,5-Dimetil pirazina; f) 2,3-Dimetil pirazina; g) 2-Metil furano; h) Piridina; i) Decametil ciclopentasiloxano; j) Etil pirazina.

Fonte: Do autor (2018).

O conhecimento dos compostos voláteis no café torrado pode facilitar a compreensão da qualidade sensorial. Tem sido identificados mais de 950 compostos voláteis no café torrado, sendo os mais típicos os furanos e piranos, pirazinas, pirróis, cetonas e fenóis, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ácidos e anidridos, ésteres, lactonas, tiofenos, oxazóis, tiazóis, piridinas, aminas e vários enxofres e compostos de nitrogênio (CHU, 2012). No entanto, existem evidências, de que na percepção do aroma do café, conseguem se destacar uma quantidade muito menor de compostos voláteis, (SEMMELOCH; GROSCH, 1995; CZERNY; MAYER; GROSCH, 1999; GROSCH et al., 2000). No presente trabalho, a análise de compostos voláteis permitiu diferenciar os dois tipos de processamento, com a análise dos compostos que mais se destacaram em cada um deles (via seca e via úmida) (Figura 10).

O único éster encontrado nos cafés foi o ácido acético, éster etílico (acetato de etilo), o qual apareceu se destacando no café natural. Os ésteres voláteis, em sua maioria, são produzidos no fruto do café antes da torração, sofrendo pirólise durante o aquecimento. Mas os ésteres

furfúricos, são formados somente durante o processo de torra. Alguns ésteres, podem estar presentes em concentrações mais elevadas nos grãos verdes do que nos torrados (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Toci e Farah (2014), relatam que é pouca a informação relacionada à origem e propriedades sensoriais dos ésteres voláteis no café.

Os aldeídos se encontram em grande quantidade no café torrado fresco e são perdidos em grandes quantidades durante a estocagem, relacionado a volatilização e reações de oxidação. A auto-oxidação de lipídeos, resulta na formação de aldeídos voláteis. O 3-Metil butanal é considerado relevante para o aroma final da bebida de café (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Neste estudo, no café natural, se destacaram 2 aldeídos, o 2-metil butanal e o 3-metil butanal, os quais são reconhecidos como compostos altamente voláteis, com aroma oleoso-amanteigado (AKIYAMA et al., 2003).

As pirazinas são compostos aromáticos que geralmente se podem encontrar em quantidades maiores em cafés submetidos a torrefações leve e moderada. As pirazinas podem ser geradas por reação de Millard, por degradação de Strecker ou por pirólise de hidroxiaminoácidos. São consideradas flavorizantes na indústria de produtos alimentícios e a forma em que são descritos os odores que provocam nas dimetil-pirazinas, depende da posição dos substituintes na molécula; no caso das destacadas no café natural, a 2,5-dimetil pirazina, apresenta um aroma ao de grama e de nozes e a 2,3-dimetil pirazina apresenta aroma semelhante ao de óleo de linhaça; a etil pirazina, que se destacou no café desmucilado, tem sido relatada com odor semelhante ao de manteiga e de matéria torrada (MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999).

Os furanos no café são frequentemente responsáveis pelos aromas queimados de açúcar, queimado e caramelo (SANZ et al., 2001) e se sabe que são formados por degradação térmica de açúcares e carboidratos (RIBEIRO et al., 2009) e tem sido considerados como marcadores no aroma do café (TOCI; FARAH, 2014). Se encontram relatos de que o 2-metil furano pode fornecer um aroma similar ao do éter (MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999).

As piridinas provocam odores de café enfumaçado (CHEONG et al., 2013), tem notas amargas e são frequentemente associadas a sabores estranhos; são descritas como tendo notas verdes, amargas, adstringentes e torradas (SANZ et al., 2001). As piridinas podem ser geradas por degradação térmica da trigonelina, por pirólise de aminoácidos, por degradação de Strecker e via reação de Maillard (MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999).

No café torrado, tem sido identificados uma grande quantidade de hidrocarbonetos, onde os mais abundantes são os alcanos e alquenos de cadeia curta; provavelmente certos hidrocarbonetos são derivados da oxidação dos lipídeos do grão verde, desenvolvida durante a estocagem e o transporte, antes da torrefação (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Neste estudo foi encontrado só um alcano, o decametil ciclopentasiloxano, o qual se destacou no café processado pela via úmida.

Dos compostos identificados no presente trabalho, na diferenciação dos dois tipos de tratamento (via seca e via úmida) (Figura 10), Rios et al. (2007a) identificaram para quatro diferentes modalidades de processamento pela via úmida, no endosperma (grão cru), os compostos: ácido acético, éster etílico, 2-metil butanal, 3-metil butanal, 2-metil furano e piridina. Baseados no mesmo experimento, Rios et al. (2007b), identificaram no grão torrado os compostos voláteis ácido acético, éster etílico, piridina, 2-metil butanal, 3-metil butanal, 2,5-dimetil pirazina, 2,3-dimetil pirazina, 2-metil furano e etil pirazina. Deve-se considerar, que no presente trabalho, todos os compostos voláteis identificados como possíveis marcadores, tanto para o café processado pela via seca, quanto para o café processado pela via úmida (Figura 10), estiveram presentes nos dois tipos de grãos torrados, provenientes dos dois processamentos. E o que permite a análise PLS-DA é servir de ferramenta para perfilar os que tiveram maior contribuição na composição volátil do café torrado, proveniente de cada um desses processamentos.

4.4 Análise sensorial

Na Tabela 5 aparecem as pontuações médias finais, provenientes da análise sensorial dos cafés obtidos no final da secagem (teor de água $11\pm 1\%$ b.u.) nos dois processamentos (via seca e via úmida), e o perfil sensorial com as notas descritas para cada um deles. De acordo com essas pontuações, os dois cafés são de alta qualidade, classificados como cafés especiais e apresentam perfis sensoriais com notas distintas.

Tabela 5 – Pontuações médias finais da análise e perfil sensorial do café natural e café desmucilado no final da secagem (metodologia SCA).

Tratamento	Pontuação (SCA)	Perfil sensorial
Café natural	85,1	Sabor: frutado, maracujá, abacaxi, limão, mel, finalização rápida e doce. Acidez: alta, cítrica. Corpo: alto.
Café desmucilado	86,0	Sabor: frutado, caramelo, açúcar mascavo, finalização longa e doce. Acidez: média, cítrica. Corpo: alto, cremoso.

Fonte: Do autor (2018).

As explicações sobre as diferenças químicas entre os cafés processados pela via seca e úmida, tem sido relacionadas com processos fisiológicos, onde é associada à remoção do exocarpo e parte do mesocarpo com a iniciação da germinação nas sementes; uma vez despulpado o fruto, inibidores da germinação presentes no exocarpo e mesocarpo, permitiriam o desenvolvimento de reações relacionadas com mobilização de reservas, o que provoca perfis metabólitos diferentes no café descascado, quando comparado com o natural; as reservas na semente e sua composição química, são os precursores do sabor e aroma no café torrado, que se expressam na bebida (BYTOF et al., 2005; JOËT et al., 2010) .

Neste estudo, conseguiu observar-se que além das diferenças no teor final de ácidos orgânicos e compostos voláteis marcadores para cada café obtido pelos dois tipos de processamento, os perfis sensoriais dos cafés descritos na Tabela 5, que foram torrados e a bebida foi preparada sob as mesmas condições padrão, também refletem as diferenças que induz o fato de processar o grão com ou sem a presença de parte do pericarpo. Siqueira et al. (2016) encontraram que ao beneficiar o café natural durante a secagem com teor de água de $36\pm 2\%$ b.u. e dando continuidade à secagem do endosperma até atingir teor de água de 11% (b.u.), a bebida conseguiu uma pontuação significativamente maior que quando o benefício foi feito

para menores teores intermédios de água do grão e apresentou características sensoriais mais agradáveis, descrita como bebida com aspectos típicos de café descascado. Para as condições em que foi feito o presente estudo, o café que obteve uma maior pontuação média foi o café desmucilado.

5 CONCLUSÃO

Para as condições realizadas neste experimento, pode-se concluir que:

- A análise do perfil de ácidos orgânicos permitiu identificar que existe uma fase marcante durante a secagem, entre os teores de água $36\pm 2\%$ (b.u.) e $19\pm 2\%$ (b.u.) onde ocorre uma diminuição no teor dos ácidos cítrico, succínico e acético, tanto no café natural, quanto no café desmucilado.
- O conteúdo de ácido quínico depende do tipo de processamento e do teor de água. Apresentou uma diminuição estatisticamente significativa ao passar do teor de água $36\pm 2\%$ (b.u.) para $19\pm 2\%$ (b.u.) no café natural e no café desmucilado permaneceu sem alterações durante a secagem.
- A análise do perfil de ácidos graxos mostrou que no café desmucilado, estes ácidos apresentam uma redução marcada ao passar do teor de água de $53\pm 2\%$ (b.u.) para $36\pm 2\%$ (b.u.), sendo o ácido palmítico e o linolênico os que mais contribuíram nesta tendência. No café natural a redução do teor de ácidos graxos aconteceu abaixo do teor de água de $19\pm 2\%$ (b.u.). No final da secagem (teor de $11\pm 1\%$ b.u.), os dois tipos de cafés não apresentaram diferenças no conteúdo de ácidos graxos.
- A análise de compostos voláteis permitiu identificar a predominância de ácido acético, éster etílico, 2-metil butanal, 3-metil butanal, 2,5-dimetil pirazina, 2,3-dimetil pirazina, no café natural, como possíveis compostos marcadores no café torrado, quando o café é processado com o pericarpo.

REFERÊNCIAS

- ABREU, G. F. D. E. **Indicadores químicos do envelhecimento de café Arábica durante o armazenamento.** [s.l.] UFLA, 2018.
- AKIYAMA, M. et al. Analysis of volatile compounds released during the grinding of roasted coffee beans using solid-phase microextraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 1961–1969, 2003.
- ALCÁZAR, A. et al. Ion chromatographic determination of some organic acids, chloride and phosphate in coffee and tea. **Talanta**, v. 61, n. 2, p. 95–101, 2003.
- ALVES, G. E. et al. Physiological and sensorial quality of Arabica coffee subjected to different temperatures and drying airflows. **Acta Scientiarum - Agronomy**, v. 39, n. 2, p. 225–233, 2017.
- ALVES, M. R. et al. Contribution of FA profile obtained by high-resolution GC/chemometric techniques to the authenticity of green and roasted coffee varieties. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 6, p. 511–517, 2003.
- 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**, v. 21, n. 1, p. 123–128, 2001.
- ANESE, M. et al. Oxidative stability of the lipid fraction in roasted coffee. **Ital J Food Sci.**, v. 12, n. September, p. 457–462, 2000.
- ARANA, V. A. et al. Coffee's country of origin determined by NMR: The Colombian case. **Food Chemistry**, v. 175, p. 500–506, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CAFÉS ESPECIAIS - BSCA. **Certificação.** Disponível em: <<http://bsca.com.br/certificacao>>. Acesso em: 19 maio. 2018.
- AVELINO, J. et al. Effects of slope exposure, altitude and yield on coffee quality in two altitude terroirs of Costa Rica, Orosi and Santa María de Dota. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 11, p. 1869–1876, 2005.
- BENAVIDES, A. H.; DORADO, D.; CAMARGO, A. D. P. S. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by

supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 113, p. 44–52, 2016.

BERTRAND, B. et al. Comparison of the effectiveness of fatty acids, chlorogenic acids, and elements for the chemometric discrimination of coffee (*Coffea arabica* L.) varieties and growing origins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 6, p. 2273–2280, 2008.

BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2185–2192, 2011.

BORÉM, F. M. et al. Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperaturas. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1609–1615, 2008.

BORÉM, F. M. et al. Scanning electron microscopy of coffee beans subject to different forms processing and drying. **Coffee Science**, v. 8, n. 2, p. 218–225, 2013a.

BORÉM, F. M. et al. Evaluation of the sensory and color quality of coffee beans stored in hermetic packaging. **Journal of Stored Products Research**, v. 52, p. 1–6, 2013b.

BORÉM, F. M.; ISQUIERDO, É. P.; TAVEIRA, J. H. D. S. Coffee processing. In: BORÉM, F. M. (Ed.). . **Handbook of coffee post-harvest technology: A Comprehensive Guide to the Processing, Drying, and Storage of Coffee**. Georgia: Gin Press, 2013. p. 45–64.

BORÉM, F. M.; REINATO, C. H. R.; ISQUIERDO, É. P. Coffee Drying. In: BORÉM, F. M. (Ed.). . **Handbook of coffee post-harvest technology: A Comprehensive Guide to the Processing, Drying, and Storage of Coffee**. Georgia: Gin Press, 2013. p. 91–110.

BORÉM, F. M.; SALVA, T. DE J. G.; DA SILVA, E. A. A. Anatomia e composição química do fruto e da semente do cafeeiro. In: BORÉM, F. M. (Ed.). . **Pós-colheita do café**. [s.l.] Editora UFLA, 2008. p. 19–40.

BORÉM, F. M.; SALVA, T. DE J. G.; DA SILVA, E. A. A. Anatomy and chemical composition of the coffee fruit and seed. In: BORÉM, F. M. (Ed.). . **Handbook of coffee post-harvest technology: A Comprehensive Guide to the Processing, Drying, and Storage of Coffee**. Georgia: Gin Press, 2013. p. 1–10.

BOYACI, I. H. et al. Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis. **RSC Adv.**, v. 5, n. 70, p. 56606–56624, 2015.

BRASIL. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 8,**

de 11 de junho de 2003., 2003.

BRASIL. **Regras para Análise de Sementes.** Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/arquivos-publicacoes-insumos/2946_regras_analise__sementes.pdf>. Acesso em: 12 maio. 2018.

BRASIL. **Café no Brasil.** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira>>. Acesso em: 17 maio. 2018.

BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds.** AVI ed. Westport: [s.n.], 1992.

BUDRYN, G. et al. Influence of roasting conditions on fatty acids and oxidative changes of Robusta coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 9, p. 1052–1061, 2012.

BYTOF, G. et al. Influence of processing on the generation of γ -aminobutyric acid in green coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 220, n. 3–4, p. 245–250, 2005.

BYTOF, G. et al. Transient occurrence of seed germination processes during coffee post-harvest treatment. **Annals of Botany**, v. 100, n. 1, p. 61–66, 2007.

CALLIGARIS, S. et al. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 12, p. 1270–1277, 2009.

CAPRIOLI, G. et al. The influence of different types of preparation (espresso and brew) on coffee aroma and main bioactive constituents. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 66, n. 5, p. 505–513, 2015.

CASAS, M. I. et al. Identification of biochemical features of defective *Coffea arabica* L. beans. **Food Research International**, v. 95, p. 59–67, 2017.

CHENG, B. et al. Influence of genotype and environment on coffee quality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 57, p. 20–30, 2016.

CHEONG, M. W. et al. Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 388–396, 2013.

CHRISTIE, W. W. **Gas chromatography and lipids.** Ayr: Oily Press, 1989.

CHU, Y.-F. **Coffee emerging health effects and disease prevention.** UK: John Wiley & Sons, 2012.

CLIFFORD, M. N.; RAMIREZ-MARTINEZ, J. R. Phenols and caffeine in wet-processed

coffee beans and coffee pulp. **Food Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 35–42, 1991.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira: café Monitoramento agrícola- Safra 2017**, 2017. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>

CORADI, P. C. et al. Effect of drying and storage conditions on the quality of natural and washed coffee. **Coffee Science**, v. 2, n. 1, p. 38–47, 2007.

CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSCH, W. Sensory study on the character impact odorants of roasted Arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 695–699, 1999.

DAVIS, A. P. et al. An annotated taxonomic of the genus *coffea* (Rubiaceae). **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 152, n. May, p. 465–512, 2006.

DONG, W. et al. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. **Food Chemistry**, v. 234, p. 121–130, 2017.

EIRA, M. T. S. et al. Coffee seed physiology. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 149–163, 2006.

EL-ABASSY, R. M.; DONFACK, P.; MATERNY, A. Discrimination between Arabica and Robusta green coffee using visible micro Raman spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1443–1448, 2011.

ERAVUCHIRA, P. J. et al. Raman spectroscopic characterization of different regioisomers of monoacyl and diacyl chlorogenic acid. **Vibrational Spectroscopy**, v. 61, p. 10–16, 2012.

FAO - OMS. **Garantía de la inocuidad y calidad de los alimentos: directrices para el fortalecimiento de los sistemas nacionales de control de los alimentos**. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/006/y8705s/y8705s00.htm>>. Acesso em: 18 maio. 2018.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039–1042, 2011.

FIGUEIREDO, L. P. et al. Fatty acid profiles and parameters of quality of specialty coffees produced in different Brazilian regions. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 35, p. 3484–3493, 2015.

FISK, I. D. et al. Discrimination of roast and ground coffee aroma. **National Meeting -**

American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, v. 26, n. 2, p. 276–278, 2012.

GALLI, V.; BARBAS, C. Capillary electrophoresis for the analysis of short-chain organic acids in coffee. **Journal of Chromatography A**, v. 1032, n. 1–2, p. 299–304, 2004.

GHOSH, P.; VENKATACHALAPATHY, N. Processing and Drying of Coffee - A review. **International Journal of Engineering Research & Technology**, v. 3, n. 12, p. 784–794, 2014.

GINZ, M. et al. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. **Eur Food Res Technol**, v. 211, p. 404–410, 2000.

GIOMO, G. S.; BORÉM, F. M. **Cafés Especiais no Brasil: Opção pela Qualidade** Informe Agropecuario Belo Horizonte, 2011.

GLOESS, A. N. et al. Evidence of different flavour formation dynamics by roasting coffee from different origins: On-line analysis with PTR-ToF-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 365–366, p. 324–337, 2014.

GROSCH, W. et al. Sensory studies on the key odorants of roasted coffee. **Caffeinated Beverages (ACS 754)**, v. 754, p. 202–209, 2000.

IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. p. 1020, 2008.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee. The science of quality**. 2. ed. London: Elsevier Academic Press, 2005.

INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. **ICC 114-5 Sustainability of the coffee sector in Africa** London, 2015.

INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. **Total production by all exporting countries In thousand 60kg bags**. Disponível em: <<http://www.ico.org/historical/1990onwards/PDF/1a-total-production.pdf>>. Acesso em: 17 maio. 2018a.

INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. **Total production by all exporting countries**. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/po-production.pdf>>. Acesso em: 17 maio. 2018b.

INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO. **World coffee consumption**. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>>. Acesso em: 17 maio. 2018c.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 6673: 2003:**

Green coffee: determination of loss in mass at 105°C. Geneva, 2003.

JESZKA-SKOWRON, M. et al. Chlorogenic acids, caffeine content and antioxidant properties of green coffee extracts: influence of green coffee bean preparation. **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 8, p. 1403–1409, 2016.

JHAM, G. N. et al. Comparison of GC and HPLC for the quantification of organic acids in coffee. **Phytochemical Analysis**, v. 13, n. 2, p. 99–104, 2002.

JOËT, T. et al. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green Arabica coffee beans. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 693–701, 2010.

KNOPP, S.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Influence of processing on the content of sugars in green Arabica coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 223, n. 2, p. 195–201, 2006.

KOBELNILK, M. et al. Thermal behavior of coffee oil (Robusta and Arabica species). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2045–2052, 2014.

KWON, D. J. et al. Assessment of green coffee bean metabolites dependent on coffee quality using a¹H NMR-based metabolomics approach. **Food Research International**, v. 67, p. 175–182, 2015.

LAFFARGUE, A.; KOCHKO, A.; DUSSERT, S. Development of solid-phase extraction and methylation procedures to analyse free fatty acids in lipid-rich seeds. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 45, n. 3–4, p. 250–257, 2007.

LELOUP, V. et al. **Impact of wet and dry process on green coffee composition and sensory characteristics.** INTERNATIONAL CONFERENCE IN COFFEE SCIENCE. **Anais...** Bangalore: ASIC, 2004

LINGLE, T. **The coffee cupper's handbook.** 4th. ed. Long Beach: Specialty Coffee Association of America, 2011.

LIVRAMENTO, K. G. DO et al. Proteomic analysis of coffee grains exposed to different drying process. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1874–1882, 2017.

LUCA, S. DE et al. Simultaneous quantification of caffeine and chlorogenic acid in coffee green beans and varietal classification of the samples by HPLC-DAD coupled with chemometrics. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–12, 2018.

MARIA, C. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes Voláteis Do Café Torrado. Parte I - Compostos Heterocíclicos.Pdf. **Química Nova**, v. 209–2017, 1999.

MARQUES, E. R. **Alterações químicas, sensoriais e microscópicas do café cereja descascado em função da taxa de remoção de água.** [s.l.] UFLA, 2006.

MARQUES, E. R. et al. Eficácia do teste de acidez graxa na avaliação da qualidade do café Arábica (*Coffea arabica* L.) submetido a diferentes períodos e temperaturas de secagem. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1557–1562, 2008.

MARTÍN, M. J. et al. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, v. 54, n. 2, p. 291–297, 2001.

MOHAMMEDSANI, A. A. Influence of harvesting and postharvest processing methods on the quality of Arabica coffee (*Coffea arabica* L.) in Eastern Ethiopia. **ISABB Journal of Food and Agricultural Sciences**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.

MONAKHOVA, Y. B. et al. Rapid approach to identify the presence of Arabica and Robusta species in coffee using ¹H NMR spectroscopy. **FOOD CHEMISTRY**, v. 182, p. 178–184, 2015.

MONDELLO, L. et al. Comprehensive multidimensional GC for the characterization of roasted coffee beans. **Journal of Separation Science**, v. 27, n. 5–6, p. 442–450, 2004.

MOON, J. K.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5823–5831, 2009.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 195–203, 2000.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: A novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.

OBEIDAT, S. M.; HAMMOUDEH, A. Y.; ALOMARY, A. A. Application of FTIR spectroscopy for assessment of green coffee beans according to their origin. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 84, n. 6, p. 977–981, 2018.

OLIVEIRA, R. C. S. et al. Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley. **Journal of Food Composition**

and Analysis, v. 22, n. 3, p. 257–261, 2009.

PABIS, S.; JAYAS, D. S.; CENKOWSKI, S. **Graing drying: theory and practice**. New York: J. Wiley, 1998.

PENDERGRAST, M. **Uncommon grounds: The history of coffee and how it transformed our World**. New York: Basic Books, 2010.

PEREIRA, L. L. et al. Influence of Solar Radiation and Wet Processing on the Final Quality of Arabica Coffee. **Journal of Food Quality**, v. 2018, p. 1–9, 2018.

PETISCA, C. et al. Furans and other volatile compounds in ground roasted and espresso coffee using headspace solid-phase microextraction: Effect of roasting speed. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 3, p. 233–241, 2013.

POLTRONIERI, P.; ROSSI, F. Challenges in Specialty Coffee Processing and Quality Assurance. **Challenges**, v. 7, n. 2, p. 19, 2016.

POYRAZ, İ. E. et al. Volatile compounds of *Coffea arabica* L. green and roasted beans. **Anadolu University Journal of Science and Technology C - Life Sciences and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 31–35, 2016.

PUERTA-QUINTERO, G. I. Evaluación de la calidad del café colombiano procesado por vía seca. **Cenicafé**, v. 47, n. 2, p. 85–90, 1996.

QUINTERO, M. L. R.; ROSALES, M. El mercado mundial del café: tendencias recientes, estructura y estrategias de competitividad. **Visión general**, p. 291–307, 2014.

RENDÓN, M. Y. et al. Antioxidant enzyme activity and hydrogen peroxide content during the drying of Arabica coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 236, n. 5, p. 753–758, 2013.

RENDÓN, M. Y.; SALVA, T. D. J. G.; BRAGAGNOLO, N. Impact of chemical changes on the sensory characteristics of coffee beans during storage. **Food Chemistry**, v. 147, p. 279–286, 2014.

RIBEIRO, D. E. et al. Interaction of genotype, environment and processing in the chemical composition expression and sensorial quality of Arabica coffee. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 27, p. 2412–2422, 2016.

RIBEIRO, D. E. **Descritores Químicos E Sensoriais Para Discriminação Da Qualidade Da Bebida De Café Arábica De Diferentes Genótipos E Métodos De Processamento**. [s.l.]

UFLA, 2017.

RIBEIRO, D. E. et al. Profile of organic acids and bioactive compounds in the sensory quality discrimination of Arabica coffee. **Coffee Science**, v. 13, n. 2, p. 187–197, 2018.

RIBEIRO, J. S. et al. Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction-gas chromatography and partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, v. 634, n. 2, p. 172–179, 2009.

RIOS, O. G. et al. Impact of “ecological” post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I. Green coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 289–296, 2007a.

RIOS, O. G. et al. Impact of “ecological” post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 297–307, 2007b.

ROGERS, W. J. et al. Changes to the content of sugars, sugar alcohols, myo-inositol, carboxylic acids and inorganic anions in developing grains from different varieties of Robusta (*Coffea canephora*) and Arabica (*C. arabica*) coffees. **Plant Science**, v. 149, n. 2, p. 115–123, 1999.

ROMANO, R. et al. Identification markers based on fatty acid composition to differentiate between roasted Arabica and Canephora (Robusta) coffee varieties in mixtures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 35, n. 1, p. 1–9, 2014.

RORABACHER, D. B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 1c, p. 139–146, 1991.

RYAN, D. et al. Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1–2, p. 57–65, 2004.

SAATH, R. et al. Microscopia eletrônica de varredura do endosperma de café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 1, p. 196–203, 2010.

SAATH, R. et al. Alterações na composição química e sensorial de café (*Coffea arabica* L.) nos processos pós-colheita. **Revista Energia na Agricultura**, v. 27, n. 2, p. 96–112, 2012.

SALAZAR, M. R. et al. **Estudio morfológico anatómico y ultraestructural del fruto de café Coffea arabica L** Cenicafé, 1994.

SANZ, C. et al. Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of

volatile compounds in ground roasted Arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1364–1369, 2001.

SCA. **History**. Disponível em: <<https://sca.coffee/history>>. Acesso em: 17 maio. 2018.

SELMAR, D. et al. **Biochemical insights into coffee processing: quality and nature of green coffee are interconnected with an active seed metabolism**. INTERNATIONAL CONFERENCE IN COFFEE SCIENCE. **Anais...**Bangalore: ASIC, 2004

SELMAR, D. et al. Germination of coffee seeds and its significance for coffee quality. **Plant Biology**, v. 8, n. 2, p. 260–264, 2006.

SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Analysis of roasted coffee powders and brews by gas chromatography-olfactometry of headspace samples. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 3, p. 310–313, 1995.

SILVA, C. F. et al. Succession of bacterial and fungal communities during natural coffee (*Coffea arabica*) fermentation. **Food Microbiology**, v. 25, n. 8, p. 951–957, 2008.

SIQUEIRA, V. C. et al. Drying of hulled naturally processed coffee with high moisture content and its impacts on quality. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 31, p. 2903–2911, 2016.

SIQUEIRA, V. C. et al. Drying kinetics of processed natural coffee with high moisture content. **Coffee Science**, v. 12, n. 3, p. 400–409, 2017.

SOMPORN, C. et al. Effects of roasting degree on radical scavenging activity, phenolics and volatile compounds of Arabica coffee beans (*Coffea arabica* L. cv. Catimor). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 11, p. 2287–2296, 2011.

TAVEIRA, J. H. D. S. et al. Potential markers of coffee genotypes grown in different Brazilian regions: A metabolomics approach. **Food Research International**, v. 61, p. 75–82, 2014.

TAVEIRA, J. H. D. S. et al. Post-harvest effects on beverage quality and physiological performance of coffee beans. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 12, p. 1457–1466, 2015.

TOCI, A. T. et al. Changes in triacylglycerols and free fatty acids composition during storage of roasted coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 581–590, 2013.

TOCI, A. T.; FARAH, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: Corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators.

Food Chemistry, v. 153, p. 298–314, 2014.

TOLESSA, K. et al. Prediction of specialty coffee cup quality based on near infrared spectra of green coffee beans. **Talanta**, v. 150, p. 367–374, 2016.

VILLARREAL, D. et al. Genotypic and environmental effects on coffee (*Coffea Arabica* L.) bean fatty acid profile: Impact on variety and origin chemometric determination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 23, p. 11321–11327, 2009.

VINECKY, F. et al. Controlled irrigation and nitrogen, phosphorous and potassium fertilization affect the biochemical composition and quality of Arabica coffee beans. **The Journal of Agricultural Science**, v. 155, n. 06, p. 902–918, 2017.

WERMELINGER, T. et al. Quantification of the robusta fraction in a coffee blend via raman spectroscopy: Proof of principle. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 9074–9079, 2011.

WORKU, M. et al. Effect of altitude on biochemical composition and quality of green arabica coffee beans can be affected by shade and postharvest processing method. **Food Research International**, v. 105, n. November 2017, p. 278–285, 2018.

YERETZIAN, C. et al. From the green bean to the cup of coffee: Investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles. **European Food Research and Technology**, v. 214, n. 2, p. 92–104, 2002.