



LUCIANA MARQUES TORRES

**COMPOSTOS BIOATIVOS, ÁCIDOS
ORGÂNICOS, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E
SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE DA
BEBIDA DE CAFÉ ARÁBICA**

**LAVRAS – MG
2014**

LUCIANA MARQUES TORRES

**COMPOSTOS BIOATIVOS, ÁCIDOS ORGÂNICOS, ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE E SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE DA
BEBIDA DE CAFÉ ARÁBICA**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos
para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Carlos José Pimenta

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Torres, Luciana Marques.

Compostos bioativos, ácidos orgânicos, atividade antioxidante e suas correlações com a qualidade da bebida de café arábica /

Luciana Marques Torres. – Lavras : UFLA, 2014.

93 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Carlos José Pimenta.

Bibliografia.

1. *Coffea arabica* L. 2. Café - Composição química. 3. Café - Composição físico-química. 4. Padrões de bebida de café. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 663.93

LUCIANA MARQUES TORRES

**COMPOSTOS BIOATIVOS, ÁCIDOS ORGÂNICOS, ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE E SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE DA
BEBIDA DE CAFÉ ARÁBICA**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos
para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de junho de 2014.

Dra. Sára Maria Chalfoun de Souza	EPAMIG
Dra. Patrícia de Fátima Pereira Goulart	UNILAVRAS

Dr. Carlos José Pimenta
Orientador

LAVRAS - MG

2014

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde, força e sabedoria para realizar este trabalho.

A minha amada filha Elisa, por proporcionar toda minha felicidade.

Ao meu esposo Ramon, pelo companheirismo inabalável, obrigada pelo incentivo e presença constante.

Aos meus amados pais, Marco e Tina, pela bondade, pelo amor e apoio incondicionais.

Ao professor Dr. Carlos José Pimenta e a pesquisadora Dra. Sára Maria Chalfoun de Souza pela orientação, paciência e ensinamentos imprescindíveis para a realização deste trabalho.

A professora Dra. Maria Emília de Sousa Gomes Pimenta pela amizade, valorização pessoal e constantes ensinamentos.

Aos amigos, funcionários e professores do Departamento de Ciência dos Alimentos, pela motivação e auxílio, em especial ao Renato pelas valiosas orientações nas análises cromatográficas.

A todos os amigos e familiares que torceram por mim e me apoiaram.

À Universidade Federal de Lavras e ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, pela oportunidade.

À CAPES, pela disponibilização da bolsa de estudos.

À Empresa de Assistência Técnica e Rural de Minas Gerais pelo apoio e disponibilização das amostras.

RESUMO

O café brasileiro é comercializado de acordo com a qualidade da bebida, a qual é estabelecida por sua classificação por tipos ou defeitos. Essa classificação é realizada por provadores treinados que classificam a bebida pelo aroma e sabor em sete padrões oficiais. Considerada subjetiva por vários autores, a classificação da bebida é um trabalho que exige conhecimento, prática e paladar apurado, a fim de se perceber com precisão as variações que ocorrem na qualidade. Dada à complexidade de aromas e sabores da bebida do café, torna-se imprescindível o desenvolvimento de estudos que visem correlacionar a qualidade da bebida com os atributos químicos dos grãos crus e torrados, a fim de estabelecer ferramentas adicionais para a avaliação da qualidade do café. Em virtude disso, objetivou-se com este trabalho: i) avaliar a influência da interação entre tipos de grãos, regiões de cultivo e padrões de bebida sobre a composição bioativa (trigonelina, cafeína, 5-ACQ e fenólicos totais) e a atividade antioxidante dos cafés arábica e estabelecer correlações entre as variáveis analisadas e a qualidade da bebida, e ii) investigar a relação entre os conteúdos de ácidos orgânicos, açúcares totais, pH, acidez com a qualidade de cafés crus e torrados de diferentes padrões de bebida, cultivados em diferentes ambientes. Foram analisados grãos crus e torrados do café arábica, classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, provenientes das regiões sul e cerrado do estado de Minas Gerais. Visando à melhor compreensão do efeito de todas as variáveis estudadas, os dados foram submetidos à análise multivariada. Conclui-se que: i) os cafés crus e torrados classificados nos padrões de bebida de pior qualidade apresentaram maiores teores de cafeína, 5-ACQ, fenólicos totais e atividade antioxidante, e menores teores de trigonelina, quando comparados com cafés de melhor qualidade e de mesmo tratamento, e ii) os cafés crus e torrados classificados nos padrões de bebida de pior qualidade apresentaram maiores teores de ácido málico, ácido quínico, acidez titulável e menores teores de ácido cítrico e açúcares totais.

Palavras-chave: *Coffea arabica* L. Café - Composição química. Café - Composição físico-química. Padrões de bebida de café.

ABSTRACT

Brazilian coffee is traded according to the beverage quality which is established by classification by types or defects conducted by trained tasters who classify it by its aroma and flavor in seven official patterns. Considered subjective by various authors, the classification of the beverage is a work that demands knowledge, practice and a refined taste, in order to have a precise perception of the variations that occur in the quality. Given the complexity of the aromas and flavors of the coffee beverage, the development of studies which aim to correlate the quality of the beverage with the chemical attributes of the crude beans and roasted is indispensable, in order to establish additional tools for the evaluation of the coffee quality. Thus, this study was conducted with the following objectives: i) to evaluate the influence of the interaction between the treatments, cultivation regions, and beverage patterns over the bioactive composition (trigonelline, caffeine, 5-CQA and total phenolics) and the antioxidant activity of the Arabica coffees, and establish correlations between the analyzed variables and the quality of the beverage, and ii) to investigate the relations between the contents of organic acids, total sugars, pH and the acidity with the quality of crude and roasted coffees from different beverage patterns cultivated in different environments. Crude and roasted Arabica coffees, which were classified under the beverage patterns strictly soft, soft, barely soft, hard, rioysh and rio, originating from the South and Cerrado regions of Minas Gerais state were analyzed. Aiming to a better understanding of the effect of all the studied variables, the data were submitted to a multivariate analysis. In conclusion: i) the roasted and crude beans of coffees classified under the beverage patterns of worst quality presented higher rates of caffeine, 5-CQA, total phenolics and antioxidant activity, and lower rates of trigonelline, when compared with coffees of best quality and same treatment, and ii) the roasted and crude beans of coffees classified under the worst quality beverage patterns presented higher rates of malic acid, quinic acid, titratable acidity, and lower rates of citric acid and total sugars.

Keywords: *Coffea arabica* L. Coffee - Chemical composition. Coffee - Physicochemical composition. Patterns of beverage coffee.

SUMÁRIO

PARTE 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1	INTRODUÇÃO.....	09
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1	Qualidade do café.....	12
2.2	Classificação do café.....	15
2.3	Atividade antioxidante.....	17
2.4	Composição química dos grãos.....	19
2.4.1	Ácidos orgânicos.....	20
2.4.2	Carboidratos.....	22
2.4.3	Compostos biativos no café.....	23
2.4.3.1	Compostos fenólicos e ácidos clorogênicos.....	23
2.4.3.2	Cafeína.....	25
2.4.3.3	Trigonelina.....	26
	REFERÊNCIAS.....	27

PARTE 2 - ARTIGOS

ARTIGO 1

COMPOSIÇÃO BIOATIVA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE CAFÉS ARÁBICA BRASILEIROS: IMPLICAÇÕES NA QUALIDADE DA BEBIDA.....	35
--	----

ARTIGO 2

ÁCIDOS ORGÂNICOS E AÇÚCARES EM CAFÉS ARÁBICA E SUAS CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE DA BEBIDA.....	68
--	----

PARTE 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

Considerando a grande importância do Brasil no cenário mundial como produtor, exportador e consumidor do café arábica, as limitações da classificação oficial da bebida e a grande complexidade das características sensoriais da bebida do café, torna-se imprescindível o desenvolvimento de estudos que visem agregar informações novas para o entendimento do comportamento dos constituintes químicos e físico-químicos do café, a fim de colaborar para o estreitamento entre as relações da qualidade da bebida e as características dos grãos crus e torrados, utilizando-se como fonte ambientes com produções significativas no âmbito nacional e mundial.

No ano de 2013, a produção mundial de café foi de aproximadamente 146 milhões de sacas e o Brasil ocupou o primeiro lugar no *ranking* dos países produtores, colaborando significativamente com 33,73% da produção mundial. A produção do café arábica brasileiro concentra-se principalmente no estado de Minas Gerais, com destaque para as duas maiores regiões produtoras: a região sul do estado de Minas Gerais e a região cerrado do estado de Minas Gerais, as quais representaram juntas 56,12% da produção nacional de café arábica no ano de 2013 e a nível mundial participaram com 14,74% da produção de café superando países como Indonésia e Colômbia. No período que compreendeu janeiro a abril desse ano, o café participou em 6% da exportação do agronegócio brasileiro, gerando uma receita de quase dois milhões de dólares (BRASIL, 2014).

A determinação da qualidade do café brasileiro compreende duas fases distintas: a classificação por tipos ou defeitos e a classificação pela bebida. Além

desses dois aspectos principais o café pode também ser classificado por: peneira, cor, torração e descrição (ANGÉLICO, 2008; MALAVOLTA, 2000). A prova de xícara é largamente empregada para a classificação da bebida dos cafés arábica, classificando-os em padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado, rio e rio zona, conforme o estabelecido pelas normas oficiais de classificação do café regidas pela Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003, do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003).

A classificação pela bebida é um trabalho que exige conhecimento, prática, paladar apurado e boa memória, a fim de se perceber com precisão as variações que ocorrem na qualidade do café (MALTA et al., 2008; PAIVA, 2005). A quantidade de defeitos intrínsecos e extrínsecos, ou seja, grãos defeituosos e impurezas encontradas junto aos grãos de café, o sabor e o aroma da bebida são fatores extremamente importantes, considerando-se principalmente que a avaliação desses fatores é a única metodologia que compradores e vendedores utilizam para avaliar a qualidade do café brasileiro.

A qualidade da bebida do café está intimamente ligada ao aroma e sabor apresentados, sendo este último o critério mais importante para a avaliação da qualidade do café, e também um dos principais motivos para preferências dos consumidores (DE MARIA et al., 1996). As mudanças que ocorrem nos grãos durante o processo de torração são de natureza física e química e envolvem centenas de reações. A química de desenvolvimento do sabor e aroma durante a torração do café é altamente complexa e não completamente compreendida, apesar do processo de torração parecer simples em termos de condições de processamento, durante a torração dos grãos ocorrem simultaneamente reações de desidratação, hidrólise, oxidação e catálise, que liberam gases e formam compostos aromáticos (FARAH et al., 2006; VORAGEN; SCHOLS, 2003).

Os açúcares, em particular a sacarose como a maioria abundante, irão atuar como precursores de aroma e sabor, originando várias substâncias como os furanos, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outros (OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). A trigonelina contribui por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e entre esses produtos estão as piridinas e o N-metilpirrol (NOGUEIRA; TRUGO, 2003). A cafeína possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma nota de amargor importante para o sabor e aroma da bebida do café (TRUGO; MACRAE, 1984). Os ácidos clorogênicos (CGA), um grupo de compostos fenólicos que representam 6-12% dos constituintes do café em massa (FARAH et al., 2006), são conhecidos por serem responsáveis pela pigmentação do café, formação de aroma e adstringência (DE MARIA et al., 1995; TRUGO; MACRAE, 1984). Além disso, a degradação térmica de ácidos clorogênicos durante a torrefação resultará em lactonas, substâncias fenólicas que contribuem para a amargura (FARAH et al., 2006; GINZ; ENGELHARDT, 2001; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). Os ácidos málico e cítrico sofrem degradação, formando a partir do cítrico compostos como ácidos citracânico, glutárico, itacônico, mesacônico e succínico e, a partir do málico os ácidos fumárico e maleico (BALZER, 2001). Com relação à fração lipídica a torra aumenta seu teor proporcionalmente devido à degradação de outros componentes, principalmente carboidratos (LAGO, 2001; SPEER; KÖLLINGSPEER, 2006).

Apesar de mais de oitocentos compostos voláteis e não voláteis já serem identificados no café, a questão de que quais os constituintes são os mais contribuintes e relevantes para a baixa qualidade da bebida é controversa, e está longe de ser completamente respondida (FARAH et al., 2006).

Dessa forma, objetivou-se com o presente estudo investigar as relações entre os teores de compostos bioativos, ácidos orgânicos, açúcares e acidez

titulável; valores da atividade antioxidante e pH de grãos crus e torrados de cafés arábica, provenientes das duas maiores regiões produtoras do Brasil, classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio com a qualidade da bebida, bem como o comportamento desses parâmetros após o processo de torração.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Qualidade do café

A maioria dos cafés no mercado brasileiro têm sido de baixa qualidade e muitas vezes adulterados com impurezas, como cascas de melosa, milho e cevada. Grande parte dos cafés de melhor qualidade é exportada, no entanto, o café brasileiro, no exterior, às vezes, é considerado como sendo de qualidade inferior e com pouca diferenciação. As transformações no mercado interno e externo do café surgiram a partir da década de 1990, quando várias ações foram realizadas tendo como foco a valorização da qualidade do café (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ - ABIC, 2014; LEME, 2007; OLIVEIRA, 2007; RODARTE, 2008).

A qualidade do café pode ser definida como um conjunto de atributos físico-químicos, sensoriais e de segurança que atenda às exigências dos consumidores. Em cada estágio de produção e processamento do café, aquele que recebe o produto como matéria-prima para seu processo é denominado cliente interno; os clientes externos incluem o público intermediário e os consumidores finais. Com base nessas definições, a qualidade deve ser uma constante em todas as etapas da cadeia produtiva (LEME, 2007; PEREIRA, 2003; RODARTE, 2008).

Com o intuito de aumentar o consumo de café, valorizar sua qualidade e evitar fraudes, a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) implementou o selo de pureza no início da década de 1990. Posteriormente, foram inseridos outros, como o selo de qualidade e diversos programas de valorização da qualidade do café brasileiro (ABIC, 2014; RODARTE, 2008).

No mercado externo, os consumidores de países desenvolvidos passaram a demandar cafés de qualidade certificada, seja por meio do processo de produção, como os orgânicos ou pela qualidade sensorial da bebida, como os *gourmets*. Acompanhando o mercado externo, várias ações foram realizadas para incentivar o consumidor brasileiro a também descobrir o mercado dos cafés diferenciados. A implementação de várias associações contribuiu para a valorização da qualidade do café, tanto no mercado interno quanto no externo. Entre elas destacam-se: *Brazilian Specialty Coffee Association* (BSCA), Conselho das Associações de Cafeicultores do Cerrado (CACCCER) e Associação de Cafeicultura Orgânica (ACOB). A certificação de origem dos cafés também foi implementada com o objetivo de valorizar o café de uma determinada região, como, por exemplo, o certificado “Cafés do Cerrado”, “Cafés de Minas” e o “Certifica Minas Café” (ABIC, 2014; BRAZIL SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION - BSCA, 2014; LEME, 2007).

As espécies de café de maior importância econômica no mercado mundial são o arábica (*Coffea arabica* L.) e o robusta (*Coffea canephora* Pierre). O café arábica é a espécie mais cultivada, representa aproximadamente 70% da produção mundial e possui maior valorização em função da melhor qualidade, oferecendo aroma intenso e diferentes sabores. O *C. canephora*, representa aproximadamente 30% da produção mundial e não apresenta a mesma qualidade sensorial, sendo utilizado nas ligas ou mesclas (*blends*) com a finalidade de conferir mais corpo à bebida e diminuir a acidez do arábica.

(ILLY; VIANI; 1998; RODARTE, 2008; SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS-SEBRAE, 2008).

A diversidade climática é outro fator determinante da qualidade do café, o ambiente em que a lavoura foi cultivada proporciona variações significativas quanto à acidez, corpo, doçura e aroma da bebida de café. O Brasil possui grande diversidade de cafés quanto à qualidade da bebida, em decorrência da ampla variedade de solos e de climas, associadas a diferentes sistemas de manejo da lavoura, colheita e pós-colheita. Geralmente, as lavouras, potencialmente, produtoras de cafés de melhor qualidade localizam-se nas áreas de maior altitude com baixa umidade relativa do ar, apresentam maturação mais homogênea e os tratos culturais são eficientes (CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO CAFÉ - CIC, 2014; RODARTE, 2008).

As etapas de colheita e pós-colheita também exercem interferência na qualidade do café. No Brasil, na maioria das regiões ocorrem diversas floradas, o que provoca desuniformidade na maturação dos frutos. Em grande parte das propriedades a colheita é realizada por derriça, ou seja, são retirados frutos em diferentes estágios de maturação. No caso da colheita por derriça, recomenda-se que a mesma seja realizada quando houver um maior percentual de frutos cerejas. O processamento do café pode ser realizado por via seca ou por via úmida, e a escolha do mesmo deve ser realizada buscando-se aquele que irá favorecer a melhor qualidade do café (CHALFOUN; CARVALHO, 2000; PEREIRA, 2003; RODARTE, 2008).

O processamento por via seca origina o café natural e consiste na secagem dos frutos inteiros em terreiros e/ou em secadores mecânicos. O processamento por via úmida consiste na retirada do exocarpo e de parte do mesocarpo ou mucilagem do fruto maduro (cereja) por meio do descascador mecânico. Durante a retirada da casca, parte da mucilagem é retirada. Quando o grão é seco com o endocarpo (pergaminho) e parte da mucilagem, aderidos ao

mesmo, obtém-se o café cereja descascado. Quando a mucilagem é retirada, originam-se os cafés despulpados e desmucilados. Devido ao elevado teor de polissacarídeos na mucilagem e à grande quantidade de água nos frutos, os riscos de deterioração são elevados (CHALFOUN; CARVALHO, 2000; PEREIRA, 2003; RODARTE, 2008).

A secagem do café deve ser iniciada logo após a colheita para evitar fermentações que prejudiquem a qualidade do café, podendo ser realizada em terreiros e/ou secadores. Após a secagem, o café em coco (processamento por via seca) ou os cafés em pergaminho (processamento por via úmida) podem ser armazenados até o beneficiamento. No beneficiamento, as camadas externas do grão são eliminadas, assim como alguns defeitos presentes na amostra. É possível uma triagem colorimétrica utilizando-se máquinas com fotossensores, o que permite separar grãos muito escuros, muito claros ou manchados. A triagem também pode ser realizada eliminando-se defeitos por meio mecânico ou pneumático (CHALFOUN; CARVALHO, 2000; PEREIRA, 2003; RODARTE, 2008).

2.2 Classificação do Café

O sabor característico do café deve-se à presença e aos teores de vários constituintes químicos voláteis, destacando-se, entre eles, os ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos, entre outros, e também à ação de enzimas sobre alguns desses constituintes, o que irá gerar como produtos de reações, compostos que interferirão no sabor na “prova de xícara”. A presença de muitos desses compostos está relacionada ao processo fermentativo ocorrido nos grãos crus (CARVALHO; CHALFOUN, 1985).

A determinação da qualidade do café brasileiro compreende duas fases distintas: a classificação por tipos ou defeitos e a classificação pela bebida. Além desses dois aspectos principais o café pode também ser classificado por: peneira, cor, torração e aspecto (MALAVOLTA, 2000).

A classificação pela bebida tem dois objetivos fundamentais: conhecer a qualidade do café a ser comercializado e definir as ligas ou *blends* que valorizem determinados lotes de café. É influenciada pela presença de grãos verdes, verdes-pretos, pretos ou ardidados, ou ainda pela ocorrência de fermentações nos grãos, durante a fase de colheita ou preparo (ANGÉLICO, 2008; BÁRTHOLO; GUIMARÃES, 1977).

A análise sensorial do café é adotada no Brasil desde 1917 e é conhecida como “prova da xícara”, em que provadores treinados classificam a bebida pelo sabor e pelo aroma apresentados de acordo com as normas estabelecidas pela Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003, do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003). Inicialmente, os grãos crus são analisados e classificados em relação ao formato e ao tamanho dos grãos, número de defeitos e à coloração. A amostra de café é classificada por tipo de acordo com o percentual de defeitos, matérias estranhas e impurezas presentes na mesma. De acordo com a coloração, o café beneficiado pode ser classificado em oito classes: verde-azulado e verde-cana, verde-amarelada, amarela, marrom, chumbado, esbranquiçada e discrepante (BRASIL, 2003).

Para a análise sensorial da bebida, são utilizados 150 gramas de grãos torrados no ponto de torração clara e moídos em granulometria grossa. Dez gramas da amostra torrada e moída são levadas para as mesas de prova em potes de cerâmica ou vidro, aos quais serão acrescentados 100 mL de água filtrada ou mineral, à temperatura de 90°C. A técnica da prova da xícara consiste na sorção, degustação e descarte da bebida. A seguir, as amostras são classificadas segundo

a Tabela Oficial de Classificação do Café (Tabela1) quanto à bebida (BRASIL, 2003).

Tabela 1 Classificação oficial brasileira da bebida do café.

Classificação	Características
Estritamente mole	Café que apresenta, em conjunto, todos os requisitos de aroma e sabor “mole”, porém mais acentuado;
Mole	Café que apresenta aroma e sabor agradável, brando e adocicado;
Apenas Mole	Café que apresenta sabor levemente doce e suave, mas sem adstringência ou aspereza de paladar;
Dura	Café que apresenta sabor acre, adstringente e áspero, porém não apresenta paladares estranhos;
Riado	Café que apresenta leve sabor, típico de iodofórmio;
Rio	Café que apresenta sabor típico e acentuado de iodofórmio;
Rio Zona	Café que apresenta aroma e sabor muito acentuado, assemelhado ao iodofórmio ou ao ácido fênico, sendo repugnante ao paladar.

Fonte: Brasil (2003).

2.3 Atividade antioxidante

Estudos recentes focam o potencial antioxidante da bebida do café e elucidam os benefícios fisiológicos do consumo diário da bebida. A atividade antioxidante no café depende de constituintes naturais e de compostos formados durante o processo de torração. Entre os constituintes naturais presentes, destacam-se os compostos fenólicos, tais como os ácidos clorogênicos e seus produtos de degradação, a cafeína e os metabólitos de sua degradação, e as melanoidinas, formadas durante o processamento (DAGLIA et al., 2004; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011).

As moléculas orgânicas e inorgânicas e os átomos que contêm um ou mais elétrons não pareados, com existência independente, podem ser

classificados como radicais livres, cuja presença é crítica para a manutenção de muitas funções fisiológicas normais (POMPELLA, 1997).

A atividade antioxidante é a capacidade de um composto inibir a degradação oxidativa (ROGINSKY; LISSI, 2005). Antioxidantes são agentes responsáveis pela inibição e redução das lesões causadas pelos radicais livres nas células, sendo que a produção contínua de radicais livres durante os processos metabólicos leva ao desenvolvimento de muitos mecanismos de defesa antioxidante para limitar os níveis intracelulares e impedir a indução de danos (COTINGUIBA et al., 2013; SIES, 1993).

O método para quantificar a atividade antioxidante mais apropriado deve seguir critérios como: medir compostos que realmente ocorrem em potenciais aplicações, fonte de radical com relevância biológica, deve ser de simples execução, mecanismo químico definido, adaptáveis para antioxidantes de natureza lipofílica e hidrofílica, bem como em diferentes fontes de radicais. Duas categorias de métodos podem ser aplicadas para a avaliação da atividade antioxidante: diretos e indiretos. Os métodos diretos são baseados em estudos do efeito de um alimento contendo antioxidante na degradação oxidativa de um sistema teste. Os métodos indiretos estão associados com a habilidade do antioxidante em sequestrar alguns radicais livres que não estão envolvidos na real degradação oxidativa, como os radicais livres estáveis (KITZBERGER, 2012; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; ROGINSKI; LISSI, 2005).

Dentre os métodos indiretos destaca-se o ensaio TEAC (*Trolox equivalent antioxidant capacity*) que se baseia na habilidade dos antioxidantes em sequestrar o cátion radical de longa vida ABTS^{•+}, reduzindo a coloração do extrato. Termodinamicamente, um composto pode reduzir ABTS^{•+} quando tem um potencial redox menor que o ABTS (0,68 V), o que acontece com muitos compostos fenólicos. A atividade antioxidante é usualmente expressa em g de Trolox 100 g⁻¹ ou mmol equivalente de Trolox g⁻¹. Valores de 2,28 a 6,31 g de

Trolox 100 g^{-1} são citados para cafés torrados comerciais brasileiros (ALMEIDA; BENASSI, 2011; KITZBERGER, 2012).

2.4 Composição química dos grãos

Os constituintes químicos dos grãos crus de café, especialmente as substâncias nitrogenadas, os açúcares e os ácidos clorogênicos são extremamente importantes para a qualidade da bebida, uma vez que durante a torração, os mesmos originarão compostos responsáveis pelo sabor e aroma do café (FLAMENT, 2002).

Os cafés provenientes de regiões de baixas temperaturas médias recebem, na maioria das vezes, maior qualificação referente ao sabor, ao aroma, à doçura e ao corpo, devido à maturação lenta e consequente acúmulo de açúcares totais nos grãos (KY et al., 2001).

A qualidade do café está diretamente relacionada aos diversos constituintes químicos e físico-químicos, que são responsáveis pela aparência do grão torrado, pelo sabor e aroma característico das bebidas, destacando entre esses constituintes os compostos voláteis, fenólicos (ácidos clorogênicos), ácidos graxos, proteínas, açúcares, acidez, índice de coloração, degradação da parede celular dos grãos com consequentes alterações em seus constituintes e algumas enzimas, cuja presença, teores e atividade conferem ao café um sabor e aroma peculiares. O odor característico do café é proporcionado pela presença de compostos voláteis, principalmente na forma de aldeídos, cetonas e ésteres metílicos, os quais são formados durante a torração e ficam retidos na estrutura celular dos grãos torrados. As gorduras desempenham um importante papel na retenção desses compostos, uma vez que, durante o processo de torração, essas migram para a superfície desses grãos, atuando como barreira na saída dos compostos acima mencionados (PIMENTA; VILELA, 2003).

2.4.1 Ácidos orgânicos

Os ácidos carboxílicos apresentam características sensoriais importantes e o sabor azedo característico desses compostos foi o primeiro critério utilizado para a classificação dos mesmos. Os ácidos fórmico (metanoico) e acético (etanoico) apresentam odor intenso, irritante e paladar azedo. Os ácidos constituídos com quatro a oito átomos de carbono apresentam odores mais desagradáveis. Entretanto, em pequenas concentrações, os ácidos carboxílicos são responsáveis por muitas fragrâncias (FIGUEIREDO, 2013).

A maioria dos ácidos carboxílicos de baixa massa molecular é volátil e encontra-se presente nos cafés, contribuindo de forma significativa para sabor e aroma da bebida. A acidez da bebida de café juntamente com o aroma e amargor é reconhecida como um importante atributo na qualidade sensorial. Em cafés arábica, que apresentam alta qualidade sensorial em especial nos graus de torra clara ou média, o sabor ácido é sobressalente (GALLI; BARBAS, 2004; KITZBERGER, 2012).

Embora não seja a maioria dentre os ácidos, os ácidos orgânicos tendem a produzir maiores quantidades de íons de hidrogênio. Maiores concentrações de íons de hidrogênio diminuem o pH do meio e menores valores de pH são associados à acidez mais intensa perceptível na bebida. A ordem de intensidade desses ácidos presentes no café é, geralmente, dada como ácido tartárico, cítrico, málico, láctico e acético (KITZBERGER, 2012; LINGLE, 2011).

Os principais ácidos nos grãos crus de café são o cítrico, málico, clorogênico e quínico, responsáveis por cerca de 11% do peso dos grãos crus e por 6%, nos grãos torrados (BALZER, 2001). O conteúdo de ácidos carboxílicos em cafés está altamente associado ao nível de maturação dos grãos. Concentrações de ácido quínico e málico diminuem com desenvolvimento do processo de maturação. O ácido cítrico tem comportamento oposto,

apresentando menores valores nos estágios iniciais do desenvolvimento do grão com um aumento de 1280 e 1580 mg/100g durante a maturação (KITZBERGER, 2012; ROGERS et al., 1999).

Fatores como espécie e variedade, condições de cultivo, estágio de maturação, processo de torra e processo de preparo e armazenamento da bebida influenciam o perfil de ácidos carboxílicos (ROGERS et al., 1999; VERARDO et al., 2002). Os ácidos acético e láctico parecem ser gerados durante o processo de torração por meio de precursores como carboidratos em especial a sacarose (BALZER, 2001; GINZ et al., 2000). O conteúdo desses ácidos, principalmente na forma livre, exerce influência sobre a acidez da bebida de café (VERARDO et al., 2002). O ácido quínico apresenta ligeiro aumento durante o processo de torra em consequência da degradação dos ácidos clorogênicos, porém a degradação não acontece de forma proporcional, pois ocorre formação de compostos como lactonas de ácidos clorogênicos e lactonas de ácido quínico (BALZER, 2001). Os ácidos málico e cítrico também sofrem degradação, formando compostos como ácidos citracânico, glutárico, itacônico, mesacônico, succínico, fumárico e maleico (BALZER, 2001; KITZBERGER, 2012).

Os ácidos orgânicos, na sua maioria, conferem brilho e vivacidade à bebida do café, justificando o fato de cafés com elevada acidez apresentarem diferencial de preço na comercialização (KITZBERGER, 2012; LINGLE, 2011). De modo contrário, alguns ácidos orgânicos quando presentes em grãos de café podem representar prejuízos para a qualidade da bebida. As concentrações desses ácidos em café podem variar de acordo com os níveis de fermentações que ocorrem nos grãos, os diferentes estágios de maturação dos mesmos e a quantidade de defeitos (grãos pretos e ardidos). O índice de acidez e o perfil de ácidos orgânicos em cafés podem servir como importantes ferramentas na avaliação da qualidade da bebida (PIMENTA, 2001).

Os açúcares presentes na mucilagem, quando na presença de microrganismos ou sob anaerobiose são fermentados, produzindo álcool, que é desdobrado em ácido acético, lático, propiônico e butírico. A partir dos dois últimos, já foram observados prejuízos na qualidade da bebida do café (CHALFOUN, 1996; PIMENTA; VILELA, 2003).

2.4.2 Carboidratos

Os açúcares livres predominantes nos grãos de café são basicamente frutose, glicose e sacarose (ROGERS et al., 1999), porém, traços de outros açúcares, como estaquiose, rafinose, arabinose, manose, galactose, ribose e ramnose, também são encontrados. A sacarose representa a maioria dos açúcares livres nos grãos maduros de café, porém, o teor varia entre espécies (BRADBURY, 2001; CAMPA et al., 2004; KITZBERGER, 2012; KY et al., 2001).

A concentração e a presença de açúcares, em especial sacarose, frutose e glicose, estão relacionadas principalmente ao estágio de maturação do fruto. A sacarose aumenta à medida que o café amadurece, enquanto que a frutose e a glicose diminuem (KITZBERGER, 2012; MAZZAFERA, 1999; ROGERS et al., 1999).

A sacarose atua como um precursor de aroma durante o processo de torração gerando várias classes de compostos, tais como furanos, aldeídos e ácidos carboxílicos (OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). Durante o processo de torra do café os açúcares redutores reagem com aminoácidos (reação de Maillard), dando origem a compostos desejáveis, responsáveis pela cor marrom do café, e compostos como aminoacetonas e aminoaldoses que após algumas reações formam numerosos compostos voláteis, que apresentam grande efeito no aroma

do produto final (GINZ et al., 2000; KITZBERGER, 2012). As condições de torra influenciam na degradação dos polissacarídeos, sendo que a estabilidade térmica está relacionada aos diferentes tipos de açúcares (BEKEDAM et al., 2007; KITZBERGER, 2012; OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003; WANG; QIAN; YAO, 2011).

2.4.3 Compostos bioativos no café

Na composição química do café são encontrados diversos compostos bioativos como a cafeína, vitamina B-3, ácidos clorogênicos, quinídeos (formados na torra a partir dos ácidos clorogênicos) além de muitos outros, a maioria voláteis, que precisam ser melhores estudados (TOCI; FARAH; TRUGO, 2006). Esses compostos são reconhecidos por suas propriedades benéficas à saúde humana e podem reduzir os riscos de incidência de muitas doenças crônicas como câncer, diabetes e doenças cardiovasculares (SVILAAS et al., 2004).

2.4.3.1 Compostos fenólicos e ácidos clorogênicos

Os compostos fenólicos são relatados como contribuintes do sabor e aroma característicos das bebidas de café e são conhecidos em razão das propriedades fisiológicas e farmacológicas que conferem à saúde humana, como a atividade antioxidante (SOUZA et al., 2007). A combinação dos ácidos fenólicos com o ácido cafeico, o qual, associado a um álcool-ácido cíclico, denominado ácido quínico, origina o ácido clorogênico, que estão entre os principais constituintes bioativos responsáveis pela ação antioxidativa dos cafés (SOARES, 2002).

Os ácidos clorogênicos estão entre os principais componentes da fração fenólica do café dispostos na forma de diversos isômeros. Sua atividade antioxidante é devida, principalmente, às suas propriedades redutoras e estrutura química desempenhando um papel importante na neutralização de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, em razão da ressonância do anel aromático presente na estrutura dessas substâncias (SOUZA et al., 2007).

Estudos tentam correlacionar a qualidade da bebida com a composição química do café, sugerindo que cafés de pior qualidade apresentam maiores teores de compostos fenólicos, porém ainda não há uma relação definida (ABRAHÃO et al., 2010; PINTO et al., 2001).

Durante a torração, ocorrem perdas significativas dos ácidos clorogênicos que são incorporados na composição de outras substâncias formadas durante esse processo e que estão relacionadas à cor e ao sabor do café (FARAH et al., 2006). Tal fato foi observado no trabalho desenvolvido por Lima et al. (2009), no qual o processo de torração ocasionou perdas de 92% de ácido clorogênico em relação a amostra de café cru.

Avaliando grãos de café crus e torrados nos padrões de bebida mole e rio, Abrahão et al. (2010) encontraram teores iguais de ácido clorogênico nos dois padrões estudados e maior teor de compostos fenólicos totais nos cafés de pior qualidade tanto cru quanto torrados.

O ensaio Folin-Ciocalteu, tradicional método de quantificação de compostos fenólicos totais, mede a capacidade antioxidante de uma amostra pela presença de fenóis que são oxidados em meio básico, resultando na formação do O_2 , o qual reage com os ácidos formando compostos com absorção próximo a 750 nm. Os resultados são usualmente expressos em equivalente de ácido gálico ou g de ácido gálico 100 g^{-1} de produto (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005).

Valores de 1,58 a 4,11 g 100 g⁻¹ foram descritos para cafés torrados brasileiros comercializados com várias denominações (tradicional, forte, premium, aralto, exportação, expresso e gourmet) (ALMEIDA; BENASSI, 2011; KITZBERGER, 2012).

2.4.3.2 Cafeína

A cafeína é um alcaloide farmacologicamente ativo, pertencente ao grupo das xantinas e suas principais fontes alimentares são café, mate e guaraná, possui efeitos fisiológicos estimulantes e apresenta grande termoestabilidade (ALTIMARI et al., 2005; ILLY; VIANI, 1998). É inodora e possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma nota de amargor importante para o sabor e aroma da bebida do café (BICCHI et al., 1995).

Cerca de 80% da população mundial consome a cafeína diariamente, seja pelo consumo de bebidas, chocolates, ou medicamentos à base dessa substância (FELIPE et al., 2005).

A grande variabilidade verificada nos teores de cafeína em cafés comerciais deve-se, principalmente, as diferenças entre as combinações de grãos (“blends”) utilizadas pelas indústrias (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

Tendo em vista a estabilidade da cafeína durante a torração (ALVES et al., 2006), as perdas que ocorrem durante a torrefação são pequenas (MONTEIRO; TRUGO, 2005), sendo possível monitorar a severidade da torra, pela relação entre o teor de cafeína (constante) e o teor de ácidos clorogênicos (menor) (BICCHI et al., 1995).

A cafeína é o componente mais conhecido dentre as substâncias do café, e, embora não participe de nenhuma reação durante a torração do café, possui conhecidas propriedades farmacológicas e fisiológicas, principalmente o seu

efeito na redução do sono, bem como as suas propriedades estimulantes (FARAH et al., 2006).

2.4.3.3 Trigonelina

A importância de compostos não voláteis do café como a trigonelina e os ácidos clorogênicos está relacionada com a função destes como precursores de outros compostos voláteis durante a torração, que contribuem para o sabor e aroma do café torrado (MALTA; CHAGAS, 2009).

A trigonelina é uma N-metil betaína, importante para o sabor e aroma do café (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000), e contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos estão as piridinas e o N-metilpirrol (NOGUEIRA; TRUGO, 2003). Apresenta geralmente maiores teores em grãos crus de *Coffea arabica* diferindo em função das diferentes espécies de café (DE MARIA et al., 1996), com o limite citado na literatura em torno de 0,6 a 1,2% (ILLY; VIANI, 1998). O prévio conhecimento da concentração de trigonelina permite estimar o potencial de degradação para formação dos compostos voláteis e do ácido nicotínico (AGUIAR et al., 2005).

Os grãos de cafés arábica apresentam maiores teores de trigonelina quando comparados aos grãos de café robusta (CASAL et al., 2004). Segundo Illy e Viani (1998) há diferenças na qualidade do café entre as espécies, sendo que o café arábica possui melhor qualidade com concentrações mais elevadas de carboidratos, lipídeos e trigonelina..

O café, durante um processo drástico como a torração, produz diversos produtos. Nesse processo, a trigonelina se degrada rapidamente e sofre desmetilação formando diversos compostos voláteis como as piridinas, o N-

metilpirrol e uma vitamina importante para o metabolismo humano, a niacina (TRUGO; MACRAE, 1984).

O ácido nicotínico é uma vitamina solúvel com ação ainda não conhecida totalmente apresentando atuação sobre receptores específicos diminuindo a liberação de ácidos graxos do tecido adiposo. Tem a função de reduzir os níveis de triglicérides (20-50%) e de LDL colesterol (5-25%), sendo uma das drogas hipolipemiantes que mais aumenta o HDL colesterol (15-35%) (SANTOS; GIANNINI; FONSECA, 2001).

Os teores de trigonelina, ácido nicotínico e ácidos clorogênicos em grãos de café têm sido estudados tanto para a discriminação das espécies quanto para avaliação do grau de torração, qualidade e propriedades funcionais do café (CASAL et al., 2004), além da geração de uma série de compostos voláteis importantes para o sabor e aroma da bebida (ALVES et al., 2006).

O conteúdo de trigonelina presente em amostras de café torrado vai depender do binômio, tempo e temperatura de torração, utilizados no processamento dos grãos. Quanto mais drástico o processo de torrefação serão encontrados na amostra menores teores de trigonelina, que são substâncias mais susceptíveis ao aquecimento (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, S.A. et al. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 414-420, 2010.
- AGUIAR, A. T. E. et al. Diversidade química de cafeeiros na espécie *Coffea canephora*. **Bragantia**, Campinas, v. 64, n. 4, p. 577-582, 2005.
- ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M. T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, p. 1893-1900, 2011. Supl.

ALTIMARI, L. et al. Efeito ergogênico da cafeína na performance em exercícios de média e longa duração. **Revista Portuguesa de Ciências do Desporto**, Porto, v. 5, n.1, p. 87-101, 2005.

ALVES, S. T. et al. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1164-1168, 2006.

ANGÉLICO, C. L. **Qualidade do café (*Coffea arábica* L.) em diferentes estádios de maturação e submetido a cinco tempos de ensacamento antes da secagem**. 2008. 149 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

BALZER, H. H. Acids in coffee. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Ed.). **Coffee recent developments**. Berlin: Blackwell Science, 2001. p. 18.

BÁRTHOLO, G. F.; GUIMARÃES, P. T. G. Cuidados na colheita e preparo do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 18, n. 187, p. 5-20, 1977.

BEKEDAM, E. K. et al. Arabinogalactan proteins are incorporated in negatively charged coffee brew melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 55, n. 3, p. 761-768, 2007.

BICCHI, C. P. et al. Characterization of green and roasted coffees through the chlorogenic acid fraction by HPLC/UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 6, p. 1549-1555, June 1995.

BRADBURY, A. G. W. Chemistry I: Non-volatile compounds, Part 1A: carbohydrates. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Ed.). **Coffee recent developments**. Oxford: Blackwell Science, 2001. p. 1-17.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informe estatístico do café**: abril de 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 11 de Junho de 2003. Regulamento técnico de identidade e

de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 jun. 2003. Seção 1, p. 22-29.

BRAZIL SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION. **Cafés especiais**. Disponível em: <<http://www.bsca.com.br>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

CAMPA, C. et al. Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. **Food Chemistry**, London, v. 88, p. 39-44, 2004.

CARVALHO, V. D.; CHAUFOUN, S. M. Aspectos qualitativos do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 11, n. 126, p. 79-92, 1985.

CASAL, S. I. P. **Compostos nitrogenados do café. Desenvolvimento de metodologias e analíticas e sua aplicação na discriminação de espécies e no controlo da intensidade da torra**. 2004. 266 p. Tese (Dissertação de candidatura ao grau de Doutor) – Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Porto, 2004.

CENTRO DE INTELIGÊNCIA DO CAFÉ. **Café de qualidade**. Disponível em: <<http://www.cicbr.org.br>>. Acesso em: 22 jun. 2014.

CHALFOUN, S. M.; CARVALHO, S. M. **Colheita e preparo do café**. 2000. 36 p. Monografia (Especialização em Cafeicultura Empresarial: produtividade e Qualidade) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

COTINGUIBA, G. G. et al. Método de Avaliação da Defesa Antioxidante: Uma Revisão de Literatura. **Unopar Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, Florianópolis, v. 3, n. 15, p. 231-237, jul. 2013. Disponível em: <<http://revista.unopar.br/biologicaesaude/>>. Acesso em: 10 junho 2014.

DAGLIA, M. et al. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 5, p. 1449-1454, May 2000.

DE MARIA, C. A. B. et al. Composition of green coffee watersoluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, London, v. 55, n. 3, p. 203–207, 1996.

DE MARIA, C. A. B. et al. Simultaneous determination of total chlorogenic acids, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry**, London, v. 52, n. 4, p. 447-449, 1995.

FARAH, A. et al. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006.

FELIPE, L. et al. Avaliação do efeito da cafeína no teste vestibular. **Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, Rio de Janeiro, v. 71, n. 6, p. 758-762, 2005.

FIGUEIREDO, L. P. **Abordagem sensorial e química da expressão de genótipos de Bourbon em diferentes ambientes**. 2013. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. Chichester: J. Wiley, 2002. 424 p.

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

GINZ, M.; ENGELHARDT, U. H. Analysis of bitter fractions of roasted coffee by LC-ESIMS - new chlorogenic acid derivatives. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE, 19., 2001, Trieste. **Proceedings...** Paris: ASIC, 2001. 1 CD ROM.

GINZ, M. et al. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 211, n. 6, p. 404–410, 2000.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. 3th ed. San Diego: Academic, 1998. 253 p.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas**. 2012. 146 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KY, C. L. et al. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild coffee arabica L. and C. canephora P. accessions. **Food Chemistry**, London, v. 75, n. 2, p. 223-230, Nov. 2001.

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

LEME, P. H. M. V. **Os pilares da qualidade:** o processo de implementação do programa de qualidade do café (PQC) no mercado de café torrado e moído do Brasil. 2007. 110 p. Dissertação (Mestrado em Administração) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

LIMA, A. R. et al. Compostos bioativos do café: atividade antioxidante *in vitro* do café verde e torrado antes e após a descafeinação. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 20-24, 2009.

LINGLE, T. R. **The coffee cupper's handbook:** systematic guide to the sensory evaluation of coffee's flavor. 4th ed. Long Beach: Specialty Coffee Association of America, 2011. 66 p.

MALAVOLTA, E. **História do café no Brasil:** agronomia, agricultura e comercialização. São Paulo: Ceres, 2000. 464 p.

MALTA, M. R.; CHAGAS, S. J. R. Avaliação de compostos não-voláteis em diferentes cultivares de cafeeiro produzidas na região sul de Minas Gerais. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 31, n. 1, p. 57-61, 2009.

MALTA, M. R. et al. Qualidade sensorial do café de lavouras em conversão para o sistema de produção orgânico. **Bragantia**, Campinas, v. 67, n. 3, p. 775-783, mar. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v67n3/a28v67n3.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, Oxford, v. 64, n. 4, p. 547-574, 1999.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B. Compostos voláteis do café torrado: parte II, compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 195-203, 2000.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 296-299, maio/ago. 2003.

OLIVEIRA, R. C. S. **Deteção de adulteração de café torrado e moído com cevada pelo perfil cromatográfico de voláteis.** 2007. 197 p. Dissertação

(Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A. G.; SCHOLS, H. A. Effect of roasting on the carbohydrate composition of *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 54, p. 183-192, 2003.

PAIVA, E. F. F. **Análise sensorial dos cafés especiais do Estado de Minas Gerais**. 2005. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

PEREIRA, R. G. F. A. **Tecnologia e qualidade de café, raízes e tubérculos**. 2003. 54 p. Monografia (Especialização em Tecnologia e qualidade de alimentos vegetais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

PERRONE, D.; DONANGELO, C. M.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, Oxford, v. 110, n. 4, p. 1030-1035, 2008.

PERRONE, D. et al. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 6, p. 859-867, 2008.

PIMENTA, C. J. **Época de colheita e tempo de permanência dos frutos à espera da secagem, na qualidade do café**. 2001. 145 p. Tese (Doutorado em Química, Físico-Química e Bioquímica de Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

PIMENTA, C. J.; VILELA, E. R. Efeito do tipo e época de colheita na qualidade do café (*Coffea arabica*, L.). **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 25, n. 1, p. 131-136, 2003.

PINTO, N. A. V. D. et al. Avaliação dos polifenóis e açúcares em padrões de bebida do café torrado tipo expresso. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 7, n. 3, p. 193-195, 2001.

POMPELLA, A. Biochemistry and histochemistry of oxidant stress and lipid peroxidation. **International Journal of Vitamin and Nutrition Research**, Bern, v. 67, n. 5, p. 289-297, 1997.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Columbus, v. 53, n. 10, p. 4290–4302, 2005.

RODARTE, M. P. **Análise sensorial, química e perfil de constituintes voláteis de cafés especiais**. 2008. 163 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

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**, Limerick, v. 149, p. 115-123, 1999.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, Oxford, v. 92, n. 2, p. 235-254, 2005.

SANTOS, R. D.; GIANNINI, S. D.; FONSECA, F. A. H. III Diretrizes brasileiras sobre dislipidemias e diretriz de prevenção da aterosclerose do departamento de aterosclerose da sociedade brasileira de cardiologia. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, São Paulo, v. 77, p. 1-48, 2001. (Supl. 3).

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Café gourmet e orgânico: relatório completo**. [S. l.], 2008. 184 p.

SIES, H. Strategies of antioxidant defence. Review. **European Journal of Biochemistry**, Berlin, v. 215, n. 2, p. 213-219, 1993.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, p. 71-81, 2002.

SOUZA, C. M. M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SPEER, K.; KÖLLING-SPEER., I. The lipid fraction of the coffee bean: mini review, **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Piracicaba, v. 18, n. 1, p. 201-216, 2006.

SVILAAS, A. et al. Intakes of antioxidants in coffee, wine, and vegetables are correlated with plasma carotenoids in humans. **Journal of Nutrition**, Philadelphia, v. 134, n. 3, p. 562-567, 2004.

TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Effect of decaffeination using dichloromethane on the chemical composition of arabica and robusta raw and roasted coffees. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 965-971, 2006.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. A Study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry**, London, v. 15, p. 219-227, 1984.

VERARDO, G. et al. New procedures for determination of acids in coffee extracts, and observations on the development of acidity upon ageing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, New York, v. 374, n. 5, p. 879-885, 2002.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, Oxford, v.124, n. 3, p. 863-868, 2011.

WANG, H. Y.; QIAN, H.; YAO, W. R. Melanoidins produced by the Maillard reaction: structure and biological activity. **Food Chemistry**, Oxford, v. 128, n. 3, p. 573-584, 2011.

PARTE 2 – ARTIGOS

ARTIGO 1

**COMPOSIÇÃO BIOATIVA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE
CAFÉS ARÁBICA BRASILEIROS: IMPLICAÇÕES NA QUALIDADE
DA BEBIDA.**

Versão preliminar de artigo – Sujeito a alterações pelo corpo editorial da revista.

Revista: *Journal of the Science of Food and Agriculture* (IF: 1,43)

AUTORES

RESUMO

Considerando as limitações da classificação oficial do café e a grande complexidade das características sensoriais da bebida o presente estudo objetivou investigar as relações entre os conteúdos de cafeína, trigonelina, ácido-5-cafeoilquínico, fenólicos totais e a atividade antioxidante de grãos crus e torrados de cafés arábica provenientes das regiões Sul e Cerrado de Minas, classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio com a qualidade da bebida. Os grãos crus de café classificados nos padrões de bebida dura, riado e rio apresentaram os maiores teores médios de ácido-5-cafeoilquínico, cafeína e fenólicos totais. Os maiores teores médios de trigonelina foram observados em grãos crus e torrados de cafés de melhor qualidade cultivados na região Sul de Minas. Após a torração dos cafés, os teores médios de trigonelina, ácido-5-cafeoilquínico e fenólicos totais reduziram e a atividade antioxidante dos extratos dos grãos aumentaram.

Palavras-chave: *Coffea arabica* L. Compostos bioativos. Atividade antioxidante. Análise de componentes principais.

INTRODUÇÃO

O café é um produto cujo preço é designado pelos seus parâmetros qualitativos. Os tratos culturais, colheita e pós-colheita, conhecimentos de técnicas de produção adequadas de acordo com cada região e seu zoneamento climático, tornam-se essenciais para se obter a melhor qualidade da bebida do café, atendendo as exigências dos consumidores e viabilizando a cafeicultura contemporânea. O parque cafeeiro do Brasil apresenta complexidades edafoclimáticas e diferentes níveis tecnológicos aplicados pelos produtores, sendo alguns dos possíveis fatores resultantes das características químicas e físico-químicas encontradas nos grãos do café, adjunto ao material genético da espécie.

A prova da xícara, como é conhecida a classificação oficial da bebida do café no Brasil é realizada por provadores treinados que classificam a bebida pelo sabor e aroma apresentados, considerada subjetiva por diversos autores (LEHOTAY; HAJŠLOVA, 2002; DYMINSKI et al., 2005), ela é realizada desde 1917 (RODARTE, 2008).

Devido ao fato de a valorização do café ser designada pelos seus parâmetros qualitativos, a análise sensorial da bebida deve ser precisa a fim de avaliar mínimas variações que ocorrem na qualidade, considerando-se que é justo e devem ser valorizados cafés que apresentem características sensoriais diferenciadas (PAIVA, 2005; MALTA et al., 2008).

Considerando as limitações da classificação oficial do café e a grande complexidade das características sensoriais da bebida, o presente estudo objetivou investigar as relações entre a composição bioativa e a atividade antioxidante de grãos crus e torrados de cafés arábica, provenientes das duas maiores regiões produtoras do Brasil, classificados nos padrões de bebida

estritamente mole, apenas mole, mole, dura, riado e rio com a qualidade da bebida, bem como o comportamento destes parâmetros após o processo de torração.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas doze amostras de café arábica (*Coffea arábica* L.) cultivadas nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais participantes do Concurso de Qualidade dos Cafés de Minas Gerais, edição de 2011. O concurso é realizado anualmente pela Empresa de Assistência Técnica e Rural de Minas Gerais e pela Universidade Federal de Lavras.

As amostras foram obtidas em triplicata pelo pré-processamento natural, tipo 2 para melhor, peneira 16 acima, com vazamento máximo de 5% e umidade máxima de 11,5%. Após, foi realizada a análise sensorial também conhecida como “prova de xícara”, onde provadores treinados classificaram a bebida pelo aroma e sabor apresentados de acordo com a classificação oficial do café quanto aos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, de acordo com a Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003).

Na Tabela 1 são apresentadas as codificações dos tipos de grãos, das regiões e dos padrões de bebida dos cafés arábica estudados, utilizadas na discussão dos resultados.

Preparo das amostras

As amostras de café foram torradas em equipamento Probat BRZ-6, com capacidade para 150 g, no ponto de torração médio. O ponto ideal da torração foi determinado pelo binômio tempo/temperatura, segundo Trugo e Macrae (1984),

o tempo de torração e a temperatura na massa de grãos foram monitorados durante todo o processo, sendo 205°C a temperatura final na massa de grãos e o tempo médio de torração de 9,26 minutos. A cor do café torrado foi monitorada, utilizando-se um colorímetro (Chroma meter-2 Reflectance, Minolta, Osaka, Japan) acoplado a um processador de dados (RODARTE, 2008).

Os grãos crus foram moídos na granulometria de 20 mesh em moinho refrigerado a 4°C com o auxílio de nitrogênio líquido e foram empacotados em embalagens de 500g de polietileno/alumínio, selados e armazenados a -20° C para posterior realização das análises. Após a torração, os grãos torrados foram também moídos e armazenados a -20° C, conforme o sugerido por Abraão et al. (2010).

Tabela 1 Tipos de grãos, regiões e padrões de bebidas do café arábica estudados, e seus códigos.

Tipos de grãos	Regiões do Estado de Minas Gerais	Padrões de bebida
C = cru	RS = Sul	B1 = estritamente mole
T = torrado	RC = Cerrado	B2 = mole
		B3 = apenas mole
		B4 = dura
		B5 = riado
		B6 = rio

Cafeína, trigonelina e ácido-5-cafeoilquínico (5-ACQ)

Na extração e quantificação dos compostos foi utilizada a metodologia adaptada de Figueiredo (2013). As extrações foram feitas em duplicata, para cada uma das três repetições. As concentrações de cafeína, trigonelina e 5-ACQ foram determinadas simultaneamente, utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, HPLC). Foram pesados 100 mg das amostras de café crus e torrados em tubo de ensaio com tampa de rosca. Após pesagem as mesmas

foram homogeneizadas com 5 mL da solução de metanol 70% preparada para HPLC em água ultrapura. Os tubos contendo as amostras foram tampados à meia rosca e colocados em banho de água com agitação, a 60 °C, durante 1 hora, com agitação periódica a cada 10 minutos.

Após, foi realizada centrifugação por 10 minutos, a 12.000 rpm, em tubo eppendorf de 1,5 ml, a solução sobrenadante foi diluída a 1:10, com água ultrapura. As amostras foram filtradas em membrana de 0,20 µm e foram injetadas em alíquotas de 20 µL no cromatógrafo da marca Shimadzu (modelo M10AVP, Japão) com coluna de fase reversa C-18 Shimadzu (100 mm x 0,3 mm). O sistema é acoplado a um detector espectrofotométrico UV/visível (272 nm) Shimadzu, conectado por uma interface (CBM-101) a um microcomputador para processamento de dados. Foi utilizada coluna de fase reversa C18 Shim-pack CLC-ODS (M), da marca Shimadzu, (5 µm , 250 mm x 4,6 mm), com pré-coluna de 4 µm. A eluição foi isocrática com fase móvel composta por metanol:ácido acético:água (30:0,5:69,5;v:v), vazão de 1 ml/min, a 22 °C.

Os teores de cafeína, trigonelina e 5-ACQ foram expressos em porcentagem de matéria seca (% m.s), pela relação entre as áreas dos picos de cafeína, trigonelina e 5-ACQ da amostra e do padrão.

Fenólicos totais

Para a determinação do teor de fenólicos totais foi utilizado o método de Folin-Ciocalteu, com a metodologia adaptada de Singleton, Orthofer, e Lamuela-Raventos (1999). Para a extração foram utilizados 2 g das amostras de cafés crus e torrados em 10 mL de água fervente. Após, os extratos foram filtrados e retirou-se alíquotas de 1 mL dos filtrados que foram transferidos para estufa a 105 °C por um período de seis horas. Após seis horas foram retirados 0,1 mL do extrato que foi diluído em metanol e o volume completado para 50

mL. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 0,5 mL que foi transferida para um tubo de ensaio. Foram adicionados 2,5 mL de uma solução aquosa do reativo de Folin-Ciocalteu 10% e 2 mL de uma solução de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi mantida em banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos. A quantificação foi realizada por leitura em espectrofotômetro UV/VIS, a 760 nm contra um branco contendo os reagentes e água em substituição da amostra. Foi preparada a curva de calibração com soluções aquosas de ácido gálico (10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{ mL}^{-1}$). Os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico.

Determinação da atividade doadora de íons hidrogênio ao radical ABTS^{•+}

Os extratos foram preparados de acordo com o sugerido por Kitzberger (2012). Dez gramas dos grãos crus e torrados foram homogeneizados por agitação com 50 mL de metanol 80% por 20 minutos. Depois de filtrado, o material foi lavado uma vez com 15 mL de metanol e duas vezes com 20 mL com solução de metanol 80%, e o volume foi completado com água destilada para 100 mL.

A atividade antioxidante foi avaliada conforme descrito por Sánchez-González et al. (2005). Para produção do cátion ABTS^{•+}, reagiu-se a solução de ABTS 7 mM L⁻¹ com persulfato de potássio (2,45 mM L⁻¹) e o reagente foi mantido no escuro a temperatura ambiente por 14 horas antes do uso. A solução de ABTS^{•+} foi diluída em tampão fosfato (pH 7,4). Foram adicionados de 10 μL de padrão Trolox para 4 mL da solução ABTS^{•+} e após 6 minutos de reação as leituras a 730 nm foram realizadas. Soluções de etanol com concentrações conhecidas de Trolox (2,5; 5,0; 7,5; 12,5 e 20,0 $\mu\text{M L}^{-1}$) foram usadas para calibração. Os resultados foram obtidos em triplicata e expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC).

Análise estatística

Foram avaliados dois tipos de grãos (crus e torrados), duas regiões de cultivo (regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais) e seis padrões de bebida (estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio) do café arábica. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial (2x2x6) com 3 repetições.

Os resultados dos conteúdos de cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos, fenólicos totais e atividade antioxidante foram, inicialmente, submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando diferenças significativas no teste F foram detectadas, o teste de Scott-Knott foi aplicado, a 5% de significância, utilizando-se o programa SISVAR[®] (FERREIRA, 2011).

Visando à melhor compreensão do efeito de todas as variáveis estudadas, os dados foram submetidos à análise multivariada. A discriminação entre as amostras de café foi realizada pela análise dos componentes principais (ACP), a partir da interação entre tipos de grãos, padrões de bebida do café arábica e regiões de cultivo, resultando no agrupamento dos pontos de acordo com a composição química, utilizando o software estatístico R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cafeína

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios em base seca de cafeína em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida

estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Tabela 2 Teores médios de cafeína em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Cafeína (%)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	1,07b	0,98b
CB2	1,00b	0,99b
CB3	1,01b	1,15a
CB4	1,19a	1,16a
CB5	1,22a	1,21a
CB6	1,23a	1,24a
TB1	0,99b	0,94b
TB2	1,12a	1,11a
TB3	1,15a	1,14a
TB4	1,18a	1,16a
TB5	1,20a	1,19a
TB6	1,23a	1,21a

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Os teores médios de cafeína nos grãos crus e torrados, padrão de bebida rio cultivados na região Sul de Minas foram em média 13,0% e 19,5%, respectivamente, maiores quando comparados com os teores médios de cafeína encontrados nos grãos crus e torrados, padrão de bebida estritamente mole da mesma região de cultivo. As maiores diferenças nos conteúdos de cafeína ao comparar cafés de pior e melhor qualidade foram observados nos cafés da região Cerrado de Minas, onde, os grãos crus e torrados da bebida rio apresentaram 20,96% e 22,31% mais cafeína quando comparados com grãos crus e torrados da bebida estritamente mole, respectivamente.

Na análise sensorial do café, os principais atributos são o aroma, doçura, amargor, corpo, gosto residual e acidez. O amargor deve ser leve ou mesmo equilibrado, quando se apresenta forte, pode ser em consequência de características do grão ou de torração acentuada (PAIVA, 2005). De acordo

com Bicchi et al. (1995) a cafeína possui sabor amargo bastante característico, contribuindo com uma nota de amargor importante para o sabor e aroma da bebida do café, fato que possivelmente influenciou uma pior classificação de cafés com elevados teores de cafeína nas duas regiões estudadas.

Dessalegn et al. (2008) e Figueiredo (2013) observaram associações negativas entre o teor de cafeína e os atributos sensoriais da bebida do café, tais como acidez, corpo e sabor. Os mesmos autores relacionaram baixos teores de cafeína com características físicas desejáveis nos grãos crus de café, tais como tamanho, forma e uniformidade. Acredita-se que a biossíntese de cafeína e sua acumulação nos grãos crus possam ser maiores durante o estresse do que em condições favoráveis.

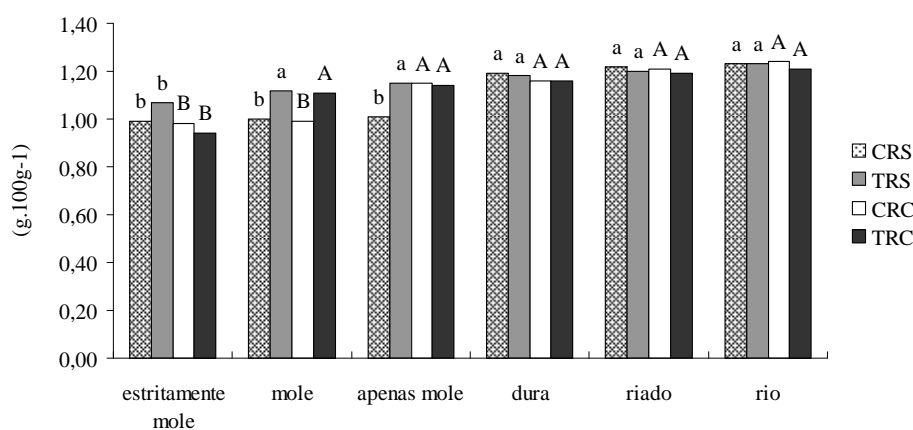


Gráfico 1 Teores médios de cafeína em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

No Gráfico 1 pode-se comparar valores médios de cafeína nos grãos crus e torrados, e foi possível observar a conhecida estabilidade da cafeína à torração na maioria dos cafés estudados. Fato não observado nos grãos torrados dos padrões de bebida mole das duas regiões estudadas e apenas mole da região Sul de Minas que apresentaram um aumento médio de 10,7%, 10,8% e 12,2% nos conteúdos de cafeína, respectivamente, após a torração. O aumento dos conteúdos de cafeína nos grãos torrados dos padrões de bebida anteriormente citados deve-se possivelmente a perda de água e/ou de outros componentes constituintes do café durante a torração, concentrando os conteúdos de cafeína no grão torrado. Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida, observaram-se valores médios estatisticamente iguais de 1,14% e 1,12% de cafeína nos grãos torrados de cafés provenientes das regiões Sul e Cerrado de Minas, respectivamente, e de 1,12% nos grãos crus nas duas regiões estudadas.

Trigonelina

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios em base seca de trigonelina em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais. A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica, foi significativa para o conteúdo de trigonelina (Tabela 3). Os teores médios de trigonelina nos grãos crus da região Sul de variaram de 1,32% a 0,97% para os padrões de bebida estritamente mole e rio, respectivamente. Pode-se observar um significativo decréscimo do conteúdo de trigonelina com a perda da qualidade sensorial das bebidas. Nos grãos crus da região Cerrado foi observado o mesmo comportamento, o padrão de bebida estritamente mole

apresentou o maior teor médio de trigonelina, 1,25%, diferindo estatisticamente quando comparado com outros padrões de bebida de pior qualidade.

Tabela 3 Teores médios de trigonelina em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Trigonelina (%)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	1,32a	1,25a
CB2	1,23b	1,17b
CB3	1,13c	1,13b
CB4	1,12c	0,96c
CB5	1,03d	0,93c
CB6	0,97d	0,92c
TB1	1,08c	0,96c
TB2	0,97d	0,93c
TB3	0,93e	0,90c
TB4	0,91e	0,84d
TB5	0,90e	0,87d
TB6	0,92e	0,83d

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Como a bebida rio apresentou o menor conteúdo de trigonelina nos cafés crus e torrados, pode-se inferir que menores quantidades do composto impossibilitaram a geração de uma série de compostos voláteis importantes para o sabor e aroma da bebida e colaborou para uma classificação ruim do café na análise sensorial. Os conteúdos médios de trigonelina obtidos nos cafés arábica, nas duas regiões estudadas foram superiores aos relatados por Franca et al. (2005) para grãos crus e semelhantes aos relatados por Farah et al. (2006) que analisando padrões de bebida mole, dura, riado, rio e rio zona, estabeleceram relações entre a qualidade do café arábica e os teores de trigonelina. Segundo Farah et al. (2006), com a redução da qualidade, os níveis de trigonelina nos grãos crus reduziram de 1,34% na bebida mole para 0,96% na bebida rio zona, resultando em uma forte correlação negativa com a má qualidade e com *off-*

flavor Rio. Após o processo de torração os cafés provenientes da região Cerrado de Minas apresentaram as maiores diminuições nos valores de trigonelina de 23,2% a 9,8% para o café de pior qualidade, e na região Sul de Minas as perdas foram menores de 18,2% a 5,2% no café de pior qualidade.

A trigonelina é um composto químico importante para o sabor e aroma do café (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000), contribuindo para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses produtos, estão as piridinas e o N-metilpirrol (NOGUEIRA; TRUGO, 2003).

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível identificar diferenças significativas de 1,13% e 1,06% de trigonelina nos grãos crus e de 0,95% e 0,89% nos grãos torrados, provenientes das regiões Sul e Cerrado de Minas, respectivamente.

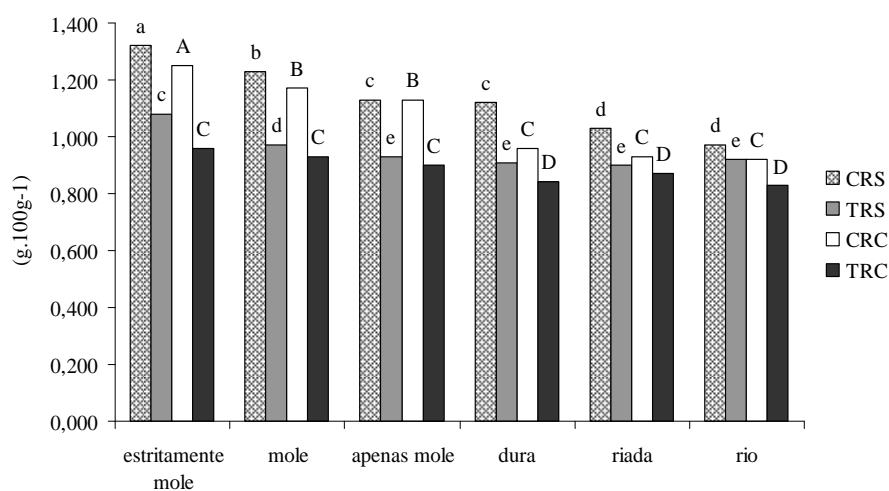


Gráfico 2 Teores médios de trigonelina em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

No Gráfico 2 é possível observar os maiores conteúdos de trigonelina nos cafés cultivados na região Sul. Alguns autores afirmam que o clima e a altitude desempenham um importante papel no período de maturação do cafeeiro em decorrência da temperatura, luz e água disponível (BERTRAND et al., 2006), o que talvez explique maiores teores de trigonelina em cafés da região Sul de Minas. Os resultados corroboraram aqueles obtidos por Avelino et al. (2005), que relataram maiores teores trigonelina em cafés cultivados em maiores altitudes.

Ácido-5-cafeoilquínico

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios em base seca de ácido-5-cafeoilquínico em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos seis padrões de bebida cultivados nas regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais.

Tabela 4 Teores médios de ácido-5-cafeoilquínico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Ácido-5-cafeoilquínico (%)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	5,56c	5,63e
CB2	5,58c	5,74d
CB3	5,77b	5,98c
CB4	6,06a	6,17b
CB5	6,16a	6,38a
CB6	6,21a	6,42a
TB1	3,88e	3,78i
TB2	3,99e	3,95h
TB3	4,16d	4,08g
TB4	4,27d	4,26f
TB5	4,28d	4,28f
TB6	4,30d	4,36f

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para o conteúdo de ácido-5-cafeoilquínico (Tabela 4). Os maiores teores de ácido-5-cafeoilquínico em grãos crus foram observados nos padrões de bebida dura (6,06%), riado (6,16%) e rio (6,21%) da região Sul de Minas e nos padrões de bebida riado (6,38%) e rio (6,42%) da região Cerrado. Os níveis de ácido-5-cafeoilquínico se correlacionaram positivamente com cafés de pior qualidade, comportamento semelhante ao relatado por Farah et al. (2006).

Farah et al. (2006) identificaram oito ácidos clorogênicos, sendo o ácido-5-cafeoilquínico majoritário, representando 83% do total. Os maiores conteúdos (7,02%) de ácidos clorogênicos foram encontrados em grãos crus de cafés de pior qualidade (bebida rio zona) e os menores conteúdos (5,78%), em cafés de melhor qualidade (bebida mole). Fortes correlações foram encontradas entre os níveis da maioria dos monoésteres de ácidos clorogênicos e a pior qualidade de bebida.

O ácido-5-cafeoilquínico além do aspecto funcional é importante na qualidade sensorial da bebida, como precursores dos ácidos fenólicos livres e, por conseguinte, dos compostos fenólicos voláteis que participam da formação do aroma do café torrado (FARAH; DONANGELO, 2006).

Após torração dos cafés, observa-se no Gráfico 3 os menores teores de ácido-5-cafeoilquínico nos grãos torrados de melhor qualidade e a significativa diminuição dos teores em consequência do processo de torração. Na região Sul de Minas houve a formação de dois grupos estatisticamente diferentes, o grupo representado pelos cafés de pior qualidade com maiores conteúdos de ácido-5-cafeoilquínico e um segundo grupo constituído pelos cafés de melhor qualidade com os menores valores.

Segundo Balzer (2001), durante a torração os ácidos clorogênicos se degradam de forma não proporcional aumentando ligeiramente o teor de ácido quínico e ocorre a formação de compostos como lactonas de ácidos clorogênicos e lactonas de ácido quínico.

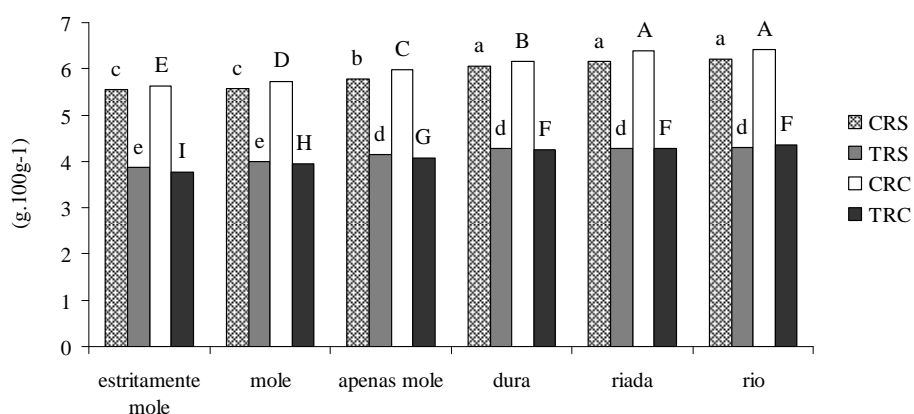


Gráfico 3 Teores médios de ácido-5-cafeoilquínico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível observar valores médios estatisticamente iguais de ácido-5-cafeoilquínico nos tipos de grãos crus e torrados, em média 5,97% e 4,13%, respectivamente.

Fenólicos totais

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios em base seca de fenólicos totais em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Tabela 5 Teores médios de fenólicos totais em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Fenólicos totais (g de ácido gálico 100 g⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	5,98d	6,67b
CB2	6,47c	7,14a
CB3	6,97b	7,03a
CB4	7,17a	7,22a
CB5	7,14a	7,26a
CB6	7,29a	7,29a
TB1	4,96g	6,24b
TB2	5,24f	6,37b
TB3	5,60e	6,48b
TB4	6,57c	6,55b
TB5	6,86b	6,50b
TB6	7,08a	6,84a

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para o conteúdo de fenólicos totais (Tabela 5). Nas duas regiões estudadas os grãos crus dos padrões de bebida estritamente mole apresentaram os menores conteúdos de fenólicos totais 5,98 e 6,67 (g de ácido gálico 100 g⁻¹) para a região Sul de Minas e Cerrado, respectivamente. Nos grãos torrados o padrão de bebida rio apresentou o maior conteúdo de fenólicos totais quando comparados com cafés de melhor qualidade, 7,08 (g de ácido gálico 100 g⁻¹) para a região Sul de Minas e 6,84 para a região Cerrado de Minas.

Os compostos fenólicos estão presentes nos grãos de café em grandes proporções e compreendem um grupo heterogêneo de substâncias, os quais são responsáveis pela adstringência do café e contribuem de maneira significativa para determinar o sabor da bebida, segundo Moreira, Trugo e De Maria (2000).

Na região Sul de Minas os conteúdos de compostos fenólicos nos grãos crus dos padrões de bebida dura, riado e rio apresentaram-se maiores quando comparados com cafés de melhor qualidade. Nos grãos torrados os conteúdos de compostos fenólicos em todos os padrões de bebida estudados foram diferentes entre si (Gráfico 4) e apresentaram um comportamento inversamente proporcional em relação à melhor qualidade sensorial dos cafés arábica estudados. Existem indícios de ocorrência de maior concentração de compostos fenólicos totais em cafés de pior qualidade (ABRAHÃO et al., 2010). Pinto et al. (2001), estudando grãos crus de café arábica da região Sul, previamente classificados em diferentes padrões de bebida, encontraram maiores teores de compostos fenólicos totais nos cafés bebida rio, quando comparados aos cafés classificados como bebida mole, resultados semelhantes aos relatados por Abrahão et al. (2010) que encontraram teores de 5,43 (g de ácido gálico 100 g⁻¹) na bebida rio e 4,77 na bebida mole ao analisar grãos crus.

Os compostos fenólicos voláteis, de maneira geral, apresentam características sensoriais bem variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria queimada, de especiarias, de cravo, de fumo e também pela sensação de amargor e adstringência encontrada no café (DART; NURSTEN, 1985; FIGUEIREDO, 2013).

Nos grãos crus da região Cerrado de Minas os conteúdos de fenólicos totais nos padrões mole, apenas mole, dura, riado e rio não apresentaram diferença estatística entre si e apresentaram os maiores teores, em média 7,18 (g de ácido gálico 100 g⁻¹). O teor de compostos fenólicos no padrão de bebida estritamente mole foi 7,10% menor quando comparado com os anteriormente

citados, de pior qualidade. Após a torração dos cafés observa-se no Gráfico 4 uma diminuição média de 10,0% nos conteúdos de fenólicos totais nos grãos torrados dos padrões de bebida mole, apenas mole, dura e riado provenientes da região Cerrado.

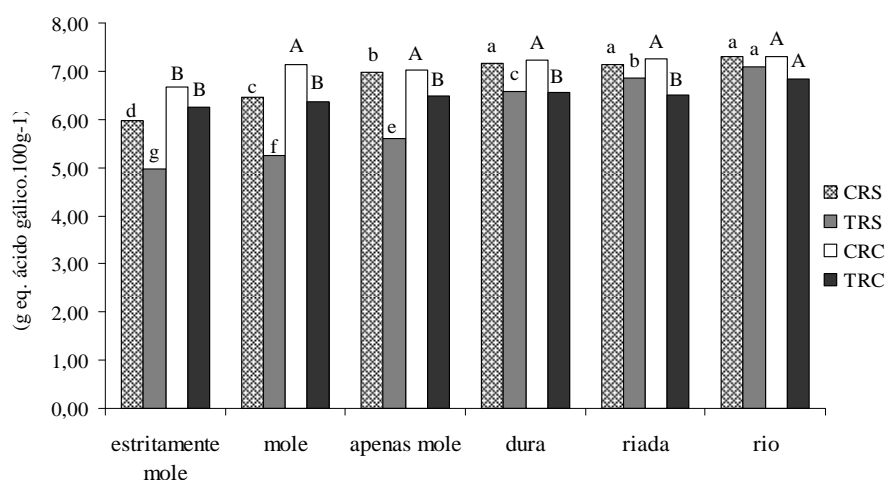


Gráfico 4 Teores médios de fenólicos totais em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível observar valores médios estatisticamente iguais de compostos fenólicos totais nos grãos crus, em média 6,97 (g de ácido gálico 100 g⁻¹). Os teores de fenólicos totais nos grãos torrados provenientes da região Cerrado foram em média, 7,0% maiores quando comparados com os teores encontrados nos grãos torrados da região Sul.

Atividade antioxidante

Na Tabela 6 são representados os resultados da análise da atividade antioxidante dos grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Tabela 6 Valores médios da atividade antioxidante dos grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Atividade antioxidante (g eq. trolox 100 g ⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	2,81e	2,97g
CB2	2,84e	2,95g
CB3	2,86e	2,98g
CB4	2,94e	3,09g
CB5	3,27c	3,57d
CB6	3,60b	3,70c
TB1	3,10d	3,27f
TB2	3,13d	3,26f
TB3	3,15d	3,30f
TB4	3,24c	3,40e
TB5	3,61b	3,94b
TB6	3,95a	4,09a

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para os valores médios da atividade antioxidante dos extratos de cafés. Os valores da atividade antioxidante variaram na faixa de 2,88 (CB1) a 4,05 (TB6) g de trolox 100 g⁻¹ de amostra, resultados próximos aos relatados por Almeida e Benassi (2011).

Nas duas regiões estudadas os extratos de todos os grãos torrados apresentaram maior atividade antioxidante quando comparados com os extratos dos grãos crus. Destacam-se as maiores atividades antioxidantes nas duas

regiões estudadas dos extratos dos grãos crus e torrados do padrão de bebida rio. Os valores médios significativos em g eq. trolox 100 g⁻¹ de amostra foram para os tipos de grãos crus e torrados da região Sul de 3,60 e 3,95, respectivamente, e para região Cerrado de 3,70 e 4,09, respectivamente. Observa-se no Gráfico 5 que nas duas regiões estudadas, nos dois tipos de grãos estudados as menores atividades antioxidantes dos extratos foram nos padrões de bebida estritamente mole, mole e apenas mole, quando comparados com cafés de pior qualidade.

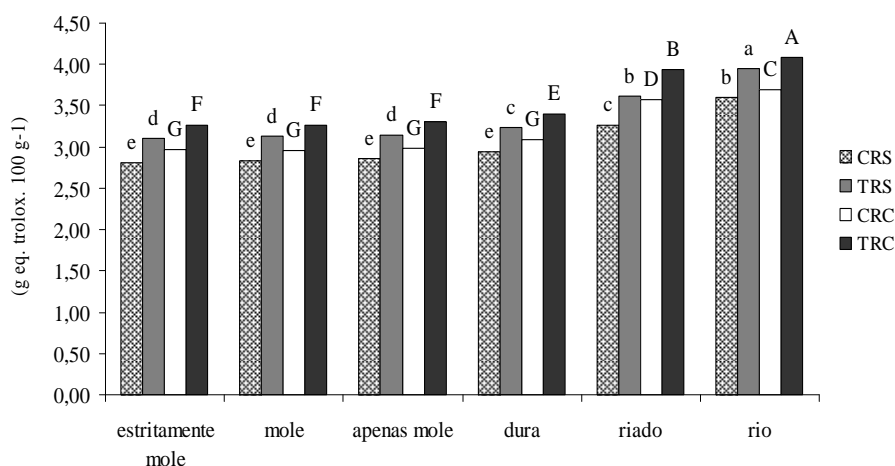


Gráfico 5 Valores médios da atividade antioxidante em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível observar valores médios estatisticamente iguais da atividade antioxidante nos extratos dos grãos crus, em média 3,13 (g de trolox 100 g⁻¹). Os maiores valores para a atividade antioxidante foram encontrados nos

extratos dos grãos torrados, nas duas regiões estudadas os extratos apresentaram aproximadamente 10,0% mais atividade quando comparados com os extratos dos cafés torrados.

Análise de componentes principais (ACP)

Os biplots foram obtidos de acordo com a dispersão dos escores dos primeiros componentes principais nos eixos, sendo o primeiro componente o de maior variância explicada (48,33%), seguido pelo segundo de menor variância (40,58%), que corresponde ao segundo componente. Foi possível também detectar quais foram as características que mais contribuíram para os agrupamentos formados.

A Figura 1 é uma projeção dos resultados obtidos da análise de componentes principais, referente à distribuição das interações entre os tipos de grãos crus (C) e torrados (T), as regiões de cultivo, Sul (RS) e Cerrado (RC) do Estado de Minas Gerais e os padrões de bebida do café arábica, estritamente mole (B1), mole (B2), apenas mole (B3), dura (B4), riado (B5) e rio (B6), em função dos conteúdos de cafeína, trigonelina, ácido-5-cafeoilquínico, fenólicos e atividade antioxidante.

Na representação gráfica da análise de componentes principais, cada eixo ou componente principal explica uma porcentagem da variação total entre as amostras.

Os dois primeiros componentes principais explicam 88,91% da variabilidade das respostas, o que demonstra ótima explicação da variação ocorrida entre as amostras de café, em relação aos parâmetros químicos analisados.

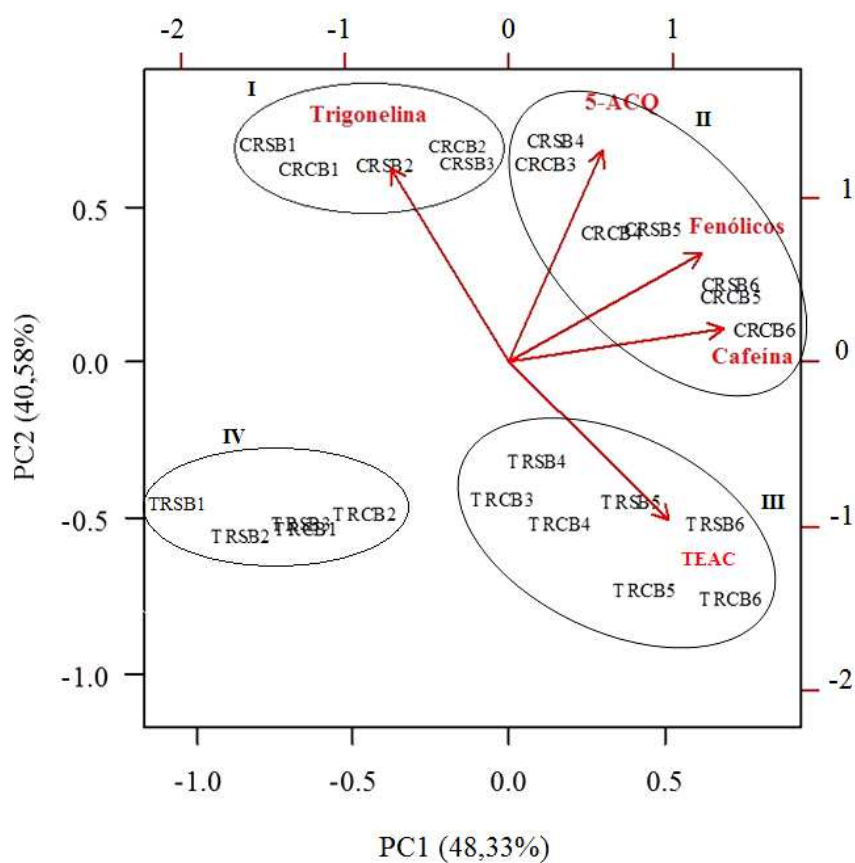


Figura 1 Biplot dos dois primeiros eixos da análise de componentes principais para dados de dois tipos de grãos crus (C) e torrados (T), duas regiões de cultivo, Sul (RS) e Cerrado (RC) do Estado de Minas Gerais e seis padrões de bebidas do café arábica (B1, B2, B3, B4, B5 e B6), em função das variáveis químicas avaliadas. B1 = bebida estritamente mole, B2 = bebida mole, B3 = bebida apenas mole, B4 = bebida dura, B5 = bebida riado e B6 = bebida rio.

No biplot apresentado (Figura 1), as variáveis químicas são representadas por vetores e a interação entre os tipos de grãos crus e torrados, regiões de cultivo e padrões de bebida, por pontos. Quanto mais próximo o

ângulo entre os vetores e seus comprimentos, maior a correlação entre as variáveis químicas.

O primeiro componente principal sugere semelhança entre os pontos, formando quatro grupos distintos de tipos de grãos \times regiões de cultivo \times padrões de bebida: o primeiro (I), com os pontos alocados na região superior esquerda do biplot (CRSB1, CRCB1, CRSB2, CRCB2 e CRSB3); o segundo (II) grupo com os pontos alocados na porção superior direita do biplot (CRCB3, CRCB4, CRSB4, CRCB5, CRSB5, CRCB6 e CRSB6); o terceiro (III) grupo alocado na porção inferior direita do biplot (TRCB3, TRCB4, TRSB4, TRCB5, TRSB5, TRCB6 e TRSB6); e o quarto (IV) grupo alocado na porção inferior esquerda do biplot (TRSB1, TRCB1, TRSB2, TRCB2 e TRSB3).

A partir dos agrupamentos formados (Figura 1) é possível verificar que todas as variáveis químicas analisadas foram determinantes para a discriminação dos tipos de grãos e dos cafés arábica de melhor e pior classificação nas regiões Sul e Cerrado de Minas.

Os grãos crus de melhor qualidade sensorial, classificados nos melhores padrões de bebida alocaram-se no grupo I, na parte superior esquerda do biplot e apresentaram maiores correlações positivas com a variável trigonelina. Os grãos torrados de pior qualidade sensorial, pertencentes ao grupo III, alocados na porção inferior direita do biplot, apresentaram maiores correlações positivas com a atividade antioxidante. (Figura 1).

Na Tabela 7 são apresentados os coeficientes dos parâmetros químicos avaliados para os dois primeiros componentes principais. Os coeficientes fornecerão os escores de cada componente principal, que permitirão amplas interpretações das interações entre os tipos de grãos, padrões de bebida e regiões de cultivo e uma maior compreensão dos agrupamentos formados. As expressões que fornecerão os escores de cada componente principal são dadas pelas expressões (1) e (2):

$$PC1 = 0,530X_1 - 0,325X_2 + 0,593X_3 + 0,260X_4 + 0,442X_5 \quad (1)$$

$$PC2 = 0,314X_1 + 0,561X_2 + 0,610X_4 - 0,453X_5 \quad (2)$$

Tabela 7 Coeficientes das variáveis químicas analisadas para os dois primeiros componentes principais.

Parâmetros	PC1(48,33%)	PC2 (40,58%)
Fenólicos totais	0,530	0,314
Trigonelina	-0,325	0,561
Cafeína	0,593	0,000
Ácido-5-cafeoilquínico	0,260	0,610
Atividade antioxidante	0,442	-0,453

A Figura 2 apresenta os escores das interações dos tipos de grãos x regiões de cultivo x padrões de bebida para o primeiro componente. Observa-se que os grãos crus e torrados de piores classificações receberam os maiores valores de escores, e os grãos crus e torrados melhores classificados os menores valores de escores.

Para o componente principal 1, como as correlações das variáveis fenólicos totais, cafeína, ácido-5-cafeoilquínico e atividade antioxidante com o PC1 são positivas (Tabela 8), indica que altos valores destes parâmetros implicam em altos valores para os valores preditos (escores) da componente principal. De maneira oposta, como a correlação da variável trigonelina com o PC1 é negativa, isso indica que altos valores desta variável implicam em baixos valores para os valores preditos (escores) da componente principal.

Tabela 8 Correlações entre as variáveis químicas analisadas e os dois primeiros componentes principais.

Parâmetros	PC1(48,33%)	PC2 (40,58%)
Fenólicos totais	0,8224	0,4474
Trigonelina	-0,5056	0,7996
Cafeína	0,9214	0,1386
Ácido-5-cafeoilquínico	0,4038	0,8686
Atividade antioxidante	0,6864	-0,6447

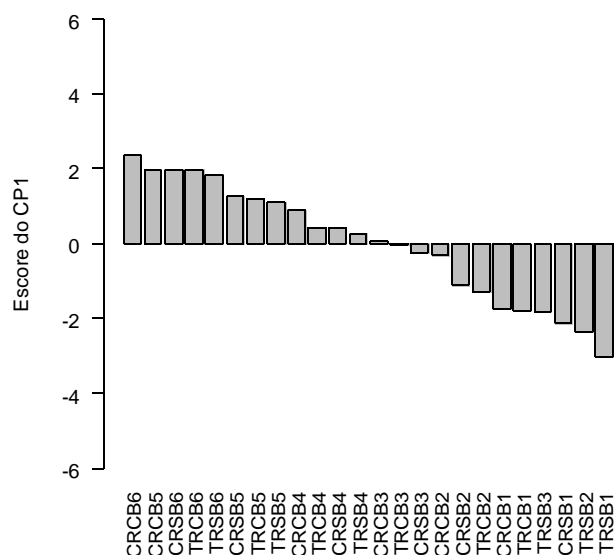


Figura 2 Escores do componente principal 1 com os coeficientes da Tabela 7.

A primeira componente possibilitou a discriminação dos grãos de melhor e pior qualidade, independentemente do tipo cru ou torrado. As características que mais contribuíram para a formação do grupo II e III foram os altos valores de escores (Figura 2) que discriminaram os grãos de pior qualidade. Na Tabela 8 observa-se a correlação positiva em maior intensidade com as variáveis cafeína, fenólicos totais, e atividade antioxidante, em menor intensidade com a variável ácido-5-cafeoilquínico e a correlação negativa com a variável trigonelina. De modo contrário, para a formação do grupo I e IV, composto por grãos de melhor classificação sensorial e melhor qualidade, as características que mais contribuíram para o agrupamento foram os baixos valores de escores, a correlação positiva com a variável trigonelina e a correlação negativa em maior intensidade com a variável cafeína, fenólicos

totais e atividade antioxidante e em menor intensidade com a variável ácido-5-cafeoilquínico.

Diferenças ocorridas na composição química dos grãos devido ao cultivo e ao processamento fazem que ocorram bebidas com características sensoriais diferenciadas. Estudos tentam correlacionar a qualidade da bebida com a composição química do café, sugerindo que cafés de pior qualidade apresentam maiores teores de ácidos clorogênicos (ABRAHÃO et al., 2010) e de cafeína (BICCHI et al., 1995) e menores teores de trigonelina (ILLY; VIANI, 1998).

Observa-se na Figura 2, que os dois tipos de grãos classificados no padrão de bebida apenas mole provenientes da região Cerrado de Minas apresentaram valores de escores próximos de zero, ou seja, valores semelhantes para os cinco parâmetros químicos analisados. Nos agrupamentos formados na Figura 1 o café CRCB3 se alocou no grupo II, provavelmente por apresentar valor de escore mais próximo do café CRSB4 e maior quando comparado com o café CRSB3 do mesmo padrão de bebida. O café TRCB3 apresentou o mesmo comportamento e se alocou no grupo III. Desta forma pode-se inferir que as variáveis químicas estudadas diferenciaram os cafés CRSB3 e CRCB3 que se alocaram em diferentes grupos, o primeiro no grupo I formado por cafés de melhor qualidade e o segundo no grupo II formado por cafés de pior qualidade. O mesmo foi observado para os cafés torrados, o café TRSB3 se alocou no grupo IV, com localização bem próxima ao café TRCB1 e o café TRCB3 se alocou no grupo III próximo a cafés de piores classificações.

Para o PC1, de acordo com os valores de escores para cada café arábica estudado, foi possível discriminar as regiões de cultivo. Para todos os padrões de bebida analisados, nos tipos de grãos crus e torrados os cafés provenientes da região Cerrado de Minas apresentaram os maiores valores de escores (Figura 2) e maiores correlações com as variáveis cafeína, compostos fenólicos totais,

atividade antioxidante e ácido-5-cafeoilquínico (Tabela 8), quando comparados com cafés classificados no mesmo padrão de bebida cultivados na região Sul de Minas.

Visto que o ambiente e as características edafoclimáticas onde é cultivado representam um fator determinante na definição da qualidade, trabalhos buscam desenvolver métodos apropriados para a determinação da origem de cafés (BERTRAND et al., 2008; VILLARREAL et al., 2009), bem como determinar compostos químicos capazes de discriminar ambientes (BERTRAND et al., 2008; JOËT et al., 2010; AVELINO et al., 2005; ANDERSON; SMITH, 2002; FIGUEIREDO, 2013).

Avelino et al. (2005) relataram maiores teores de trigonelina em grãos crus cultivados em maiores altitudes. No presente estudo foram observados resultados semelhantes, uma vez que os grãos crus e torrados com os maiores teores de trigonelina foram cultivados no ambiente com maior altitude média, a região Sul do Estado de Minas Gerais.

Para o componente principal 2, como as correlações das variáveis químicas fenólicas totais, trigonelina, cafeína, ácido-5-cafeoilquínico com o PC2 são positivas (Tabela 8), isso indica que altos valores desses parâmetros implicam em altos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal. De maneira oposta, como a correlação da variável atividade antioxidante com o PC2 é negativa, isso indica que baixos valores desse parâmetro implicam em baixos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal. A variável cafeína apresentou baixa correlação com o PC2, logo sua contribuição para os valores preditos não é significativa e essa variável não deve ser estudada por esse componente.

A segunda componente possibilitou a discriminação dos grãos crus e torrados, representando uma comparação entre os valores das variáveis fenólicas totais, trigonelina e ácido-5-cafeoilquínico com a atividade antioxidante dos

extratos dos grãos estudados. Na Figura 3 observa-se que os grãos crus independentemente da classificação e da região de cultivo apresentaram maior correlação com as variáveis fenólicas totais, trigonelina e ácido-5-cafeoilquínico e menor correlação com a variável atividade antioxidante. De modo contrário, os cafés torrados apresentaram maior correlação com a variável atividade antioxidante e menor correlação com as outras variáveis analisadas.

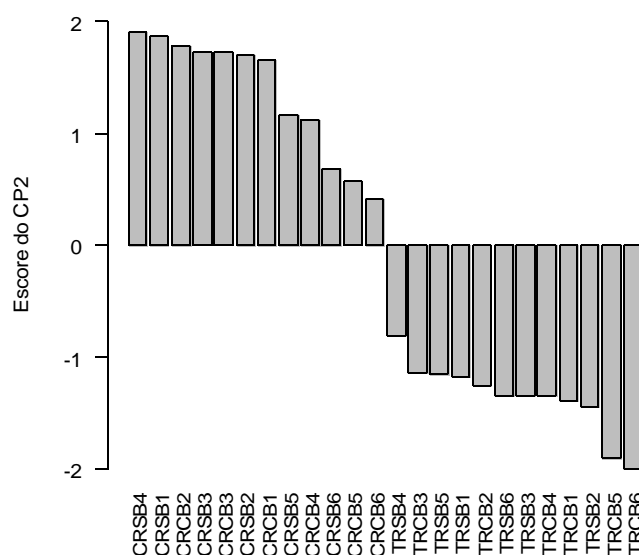


Figura 3 Escores do componente principal 2 com os coeficientes da Tabela 7.

A correlação negativa das variáveis fenólicas totais, trigonelina e ácido-5-cafeoilquínico com os grãos torrados se deve a degradação destes compostos químicos durante a torração. A trigonelina forma produtos de degradação como as piridinas e o N-metilpirrol (NOGUEIRA; TRUGO, 2003), e os compostos

fenólicos se degradam para a formação de compostos químicos, como lactonas de ácidos clorogênicos e lactonas de ácido quínico (BALZER, 2001). A correlação positiva com a atividade antioxidante deve-se ao ligeiro aumento da atividade antioxidante dos extratos dos grãos após torração (Tabela 6), comportamento semelhante ao relatado por Vignoli, Bassoli e Benassi (2011).

CONCLUSÕES

Os grãos crus de café classificados nos padrões de bebida dura, riado e rio apresentaram os maiores teores médios de ácido-5-cafeoilquínico, cafeína e fenólicos totais.

Os maiores teores médios de trigonelina foram observados em grãos crus e torrados de cafés de melhor qualidade cultivados na região Sul de Minas.

Após a torração dos cafés, os teores médios de trigonelina, ácido-5-cafeoilquínico e fenólicos totais reduziram e a atividade antioxidante dos extratos dos grãos aumentaram.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, S.A. et al. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 414-420, mar./abr., 2010.

ALMEIDA, M.B.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.

ANDERSON, K. A.; SMITH, B. W. Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. **Journal of Agricultural and food Chemistry**, Washington, v. 50, p. 2068-2075, 2002.

AVELINO, J. et al. Effects of slope exposure, altitude and yield on coffee quality in two altitudeterroirs of Costa Rica, Orosi and Santa María de Dota. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. Londres, v. 85, n. 11, p. 1869-1876, 2005.

BALZER, H. H. Acids in coffee. In: **Coffee Recent Developments**; Clarke, R.J., Vitzthum, O.G., Eds.; Blackwell Science: Berlin, 2001, p. 18.

BERTRAND, B. et al. Comparasion 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 the Science of Food and Agriculture**, London, v. 56, p. 2273-2280, 2008.

BERTRAND, B. et al. Comparison of bean biochemical composition and beverage quality of Arabica hybrids involving Sudanese-Ethiopian origins with traditional varieties at various elevations in Central America. **Tree Physiology**, Oxford, v. 26, n. 9, p. 1239-1248, Sept. 2006.

BICCHI, C. P. et al. Characterization of green and roasted coffes through the chlorogenic acid fraction by HPLC/UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 6, p. 1549-1555, June 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 11 de Junho de 2003. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 jun. 2003. Seção 1, p. 22-29.

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. Volatiles components. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed). **Coffee Chemistry**. New York: Elsevier Applied Science, v.1, p. 223-265, 1985.

DESSALEGN, Y. et al. Genetic diversity and correlation of bean caffeine content with cup quality and green bean physical characteristics in coffee (*Coffea arabica* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 88, n. 10, p. 1726-1730, Aug. 2008.

DYMINSKI, D.S. et al. Revisão: Aplicações e funcionamento das línguas eletrônica brasileira. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n.4, p. 312-320, Oct./Dec. 2005.

FARAH, A. et al. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal Plant of Physiology**, Londrina, v.18, n.1, p.23-26, Jan/Mar. 2006.

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

FIGUEIREDO, L. P. **Abordagem sensorial e química da expressão de genótipos de Bourbon em diferentes ambientes**. 2013. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

FRANCA, A.S.; MENDONÇA, J.C.F.; OLIVEIRA, S.D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT- Food Science and Technology**, Berlin, v. 38, n.7, p. 709–715, 2005.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. London: Academic, 1995. 253 p.

JÖET, T. et al. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green coffee beans. **Food Chemistry**, v. 118, n°3, pg 693-701, 2010.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas**. 2012.146p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LEHOTAY, S.; HAJŠLOVA, J. Application of gas chromatography in food analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, London, v.21, n.9-10, p.686-697, Sept./Oct. 2002.

MALTA, M. R. et al. Qualidade sensorial do café de lavouras em conversão para o sistema de produção orgânico. **Bragantia**, Campinas, v. 67, n. 3, p.775-783, mar. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/brag/v67n3/a28v67n3.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2014.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; MARIA, C. A. B. de. Compostos voláteis do café torrado: parte II, compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 195-203, 2000.

NOGUEIRA, M.; TRUGO, L.C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p.296-299, maio/ago. 2003.

PAIVA, E. F. F. **Análise sensorial dos cafés especiais do Estado de Minas Gerais**. 2005. 55p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

PINTO, N. A. V. D. et al. Avaliação dos polifenóis e açúcares em padrões de bebida do café torrado tipo expresso. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.7, n.3, p. 193-195, set./dez. 2001.

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2008). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, 2008. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>

RODARTE, M. P. **Análise sensorial, química e perfil de constituintes voláteis de cafés especiais**. 2008. 163p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTOS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178. 1999.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ. et al. In vitro antioxidant activity of brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). **Food Chemistry**, v. 90, p. 133-139, 2005.

TRUGO, L. C.; MACRAE R. A Study of the Effect of Roasting on the Chlorogenic Acid Composition of Coffee Using HPLC. **Food Chemistry**. London, v. 15, p. 219-227, 1984.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, Oxford, v.124, n. 3, p. 863-868, 2011.

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**. Washington, v. 57, n. 23, p. 11321-11327, 2009.

ARTIGO 2

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E AÇÚCARES EM CAFÉS ARÁBICA E SUAS
CORRELAÇÕES COM A QUALIDADE DA BEBIDA**

Versão preliminar de artigo – Sujeito a alterações pelo corpo editorial da revista.

Revista: *Food Science and Technology International* (IF: 0,68)

AUTORES

RESUMO

A qualidade e a aceitabilidade do café estão diretamente relacionadas com a composição química dos grãos. Dentre as várias classes de compostos químicos presentes nos grãos, os ácidos orgânicos e a sacarose são conhecidos por contribuir para a formação do sabor e aroma café. Desta forma, o presente estudo objetivou investigar as relações entre os conteúdos de ácidos orgânicos, açúcares totais, pH e acidez de grãos crus e torrados de cafés arábica, provenientes das regiões Sul e Cerrado de Minas, classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio com a qualidade da bebida. As variáveis físico-químicas analisadas permitiram discriminar os tipos de grãos crus e torrados. Os maiores teores médios de ácido cítrico e açúcares totais foram encontrados nos grãos crus e torrados de cafés de melhor qualidade. Os grãos crus de pior qualidade apresentaram os maiores teores de ácido málico, ácido-5-cafeoilquínico e ácido quínico. Os grãos torrados de pior qualidade apresentaram os maiores teores de ácido maleico e os grãos torrados de melhor qualidade de ácido succínico. Após a torração dos cafés, os teores médios de ácido cítrico, ácido málico, ácido-5-cafeoilquínico e de açúcares totais reduziram e os teores de ácido quínico aumentaram.

Palavras-chave: *Coffea arabica* L. Ácidos orgânicos. Açúcares totais. Análise de componentes principais.

INTRODUÇÃO

A qualidade e a aceitabilidade da bebida de café estão diretamente relacionadas com a composição química dos grãos. Durante o processo de torração inúmeros compostos químicos presentes nos grãos crus sofrem diversas reações, originando outros compostos responsáveis por características sensoriais desejáveis ou não da bebida. Dentre as várias classes de compostos químicos presentes nos grãos, os ácidos orgânicos e a sacarose apresentam-se como importantes contribuintes para a formação do sabor e aroma do café torrado e conseqüentemente pela qualidade da bebida. Os correspondentes precursores e mecanismos de formação de ácidos alifáticos em café foram estudados por Ginz et al. (2000), onde a sacarose, se apresentou como principal precursor destes ácidos.

O estágio de maturação do café se correlaciona positivamente com o teor de açúcares, em especial a sacarose, que apresenta um aumento significativo à medida que o café amadurece. O conteúdo de ácidos carboxílicos em cafés está também altamente associado com o nível de maturação dos grãos. Concentrações de ácido quínico e málico diminuem com desenvolvimento do processo de maturação. O ácido cítrico tem comportamento oposto, apresentando menores valores nos estágios iniciais do desenvolvimento do grão com um aumento ao fim do ciclo (ROGERS et al. 1999; KITZBERGER, 2012).

Segundo Silva et al. (2005), possivelmente a baixa temperatura faz com que os frutos de café sofram um processo de maturação mais lento, permitindo que o produto passe por todas as etapas bioquímicas necessárias para o desenvolvimento da qualidade de bebida.

Devido à diversidade geográfica, os cafés brasileiros apresentam uma variedade de sabores e qualidades. Destacando-se os cafés provenientes das regiões do Estado de Minas Gerais, como o Cerrado de Minas se beneficia de

estações bem definidas, maturação uniforme e muito sol durante a colheita, para produzir cafés com perfeito equilíbrio entre corpo e acidez. As montanhas do Sul de Minas são conhecidas por produzirem cafés com corpo e aroma excelentes e uma doçura natural dificilmente encontrada (LEME, 2007).

Desta forma, o presente estudo objetivou investigar as relações entre os conteúdos de ácidos orgânicos, açúcares totais, pH e acidez em grãos crus e torrados de cafés arábica, provenientes das duas maiores regiões produtoras de café do Brasil, classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio com a qualidade da bebida, bem como o comportamento destes parâmetros após o processo de torração.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas doze amostras de café arábica (*Coffea arábica* L.) cultivadas nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais participantes do Concurso de Qualidade dos Cafés de Minas Gerais, edição de 2011. O concurso é realizado anualmente pela Empresa de Assistência Técnica e Rural de Minas Gerais e pela Universidade Federal de Lavras.

As amostras foram obtidas em triplicata pelo pré-processamento natural, tipo 2 para melhor, peneira 16 acima, com vazamento máximo de 5% e umidade máxima de 11,5%. Após, foi realizada a análise sensorial também conhecida como “prova de xícara”, onde provadores treinados classificaram a bebida pelo aroma e sabor apresentados de acordo com a classificação oficial do café quanto aos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, de acordo com a Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003).

Na Tabela 1 são apresentadas as codificações dos tipos de grãos, das regiões e dos padrões de bebida dos cafés arábica estudados, utilizadas na discussão dos resultados.

Preparo das amostras

As amostras de café foram torradas em equipamento Probat BRZ-6, com capacidade para 150 g, no ponto de torração médio. O ponto ideal da torração foi determinado pelo binômio tempo/temperatura, segundo Trugo e Macrae (1984), o tempo de torração e a temperatura na massa de grãos foram monitorados durante todo o processo, sendo 205°C a temperatura final na massa de grãos e o tempo médio de torração de 9,26 minutos. A cor do café torrado foi monitorada, utilizando-se um colorímetro (Chroma meter-2 Reflectance, Minolta, Osaka, Japan) acoplado a um processador de dados (RODARTE, 2008).

Os grãos crus foram moídos na granulometria de 20 mesh em moinho refrigerado a 4°C com o auxílio de nitrogênio líquido e foram empacotados em embalagens de 500g de polietileno/alumínio, selados e armazenados a -20° C para posterior realização das análises. Após a torração, os grãos torrados foram também moídos e armazenados a - 20° C, conforme o sugerido por Abrahão et al. (2010).

Tabela 1 Tipos de grãos, regiões e padrões de bebidas do café arábica estudados, e seus códigos.

Tipos de grãos	Regiões do Estado de Minas Gerais	Padrões de bebida
C = cru	RS = Sul	B1 = estritamente mole
T = torrado	RC = Cerrado	B2 = mole
		B3 = apenas mole
		B4 = dura
		B5 = riado
		B6 = rio

Determinação de açúcares totais

Para a quantificação dos açúcares totais dos grãos crus e torrados, foi utilizado o método de Antrona (YEMN; WILLIS, 1954).

Foram homogeneizados 5 gramas de amostra com 95 mL de etanol 70% e o homogenato ficou em repouso por 24 horas. O mesmo foi filtrado, lavado duas vezes o resíduo remanescente no papel de filtro com 30 mL de etanol 70%. Foi evaporado a fração alcoólica da junção dos 3 filtrados, completando o volume do produto remanescente da evaporação, em balão volumétrico de 100 mL, com água destilada.

Após foram colocados a amostra e a água, os tubos foram para um banho de gelo, onde permaneceram durante a adição do reagente de antrona. Após os tubos foram agitados e retornaram para o banho de gelo. Foram levados para o banho-maria fervente por 8 minutos. Depois de resfriados em água gelada foi realizada a leitura em espectrofotômetro a 620 nm.

Acidez titulável e pH

A partir do filtrado obtido por agitação de 2 g de amostra em 50 mL de água destilada, foi determinada a acidez por titulação com NaOH 0,1 N, de acordo com a técnica descrita pela AOAC (1990). Os resultados foram expressos em mL de NaOH 0,1 N por 100 g de amostra. O pH foi avaliado pela leitura em pHmetro (Tecnal). O método se baseia na determinação hidrogênica fazendo o uso de um potenciômetro.

Ácidos orgânicos

Para a extração e determinação dos ácidos orgânicos nos grãos crus e torrados de café foi utilizada a metodologia descrita por Figueiredo (2013) com adaptações. Os grãos crus e torrados (500 mg) foram colocados em balão volumétrico de 100 ml e misturados com 70 ml de água deionizada aquecida a 70 °C, agitada vigorosamente e incubada, durante 30 minutos, a 70 °C. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o conteúdo do balão foi completado para 100 ml com água deionizada e filtrado.

Para análise cromatográfica, foi utilizado um cromatógrafo a líquido Shimadzu (Kyoto, Japão), constituído de sistema de bombeamento de solvente (duas bombas modelo LC10AD) e válvula injetora Rheodyne, com alça de amostragem de 20 µL. O sistema foi acoplado a um detector espectrofotométrico UV/visível Shimadzu (modelo SPD-10A) conectado por uma interface (CBM-101) a um microcomputador para processamento de dados.

Para encontrar as melhores condições cromatográficas para separação e quantificação dos compostos foram testadas duas colunas de fase reversa Shim-pack SPH-H (250mm x 7.8 mm) com fase ligada de grupos alquílicos com cadeia de 18 carbonos. As colunas possuem mesma dimensão e tamanho de partícula (4,6 x 250 mm, partículas esféricas de 5 µm e 80 Å de porosidade), mas diferentes taxas de recobrimento (ODS-2, capeada com 11,5% de carbono em peso, e ODS-1, não capeada, e 6,2% de recobrimento). Foi empregada detecção no UV e as análises foram realizadas à temperatura de aproximadamente 25 °C.

A quantificação foi por padronização externa, construindo-se as curvas de calibração, onde a área do pico cromatográfico será proporcional a quantidade de padrão injetado.

Análise estatística

Foram avaliados dois tipos de grãos (crus e torrados), duas regiões de cultivo (regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais) e seis padrões de bebida (estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio) do café arábica. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC) em esquema fatorial (2x2x6) com 3 repetições.

Os resultados dos conteúdos de acidez titulável, açúcares totais, pH, ácido cítrico, ácido málico, ácido quínico, ácido succínico, ácido maleico e ácido-5-cafeoilquínico foram, inicialmente, submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando diferenças significativas no teste F foram detectadas, o teste de Scott-Knott foi aplicado, a 5% de significância, utilizando-se o programa SISVAR[®] (FERREIRA, 2011).

Visando à melhor compreensão do efeito de todas as variáveis estudadas, os dados foram submetidos à análise multivariada. A discriminação entre as amostras de café foi realizada pela análise dos componentes principais (ACP), a partir da interação entre tipos de grãos, padrões de bebida do café arábica e regiões de cultivo, resultando no agrupamento dos pontos de acordo com a composição química, utilizando o software estatístico R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar o perfil de ácidos orgânicos dos grãos crus das duas regiões estudadas, observa-se a inexistência dos ácidos succínico e maleico. A quantificação destes ácidos no café antes do processo de torração não foi possível, uma vez que os mesmos são gerados a partir da degradação dos ácidos cítrico e málico, respectivamente, no processo da torração. Os principais ácidos orgânicos presentes nos grãos crus de café são o cítrico, o málico, os clorogênicos e o quínico (GINZ et al., 2000).

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de ácido cítrico em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Tabela 2 Teores médios de ácido cítrico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Ácido cítrico (g.Kg ⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	12,84a	12,55a
CB2	12,34b	12,05b
CB3	11,95c	11,58c
CB4	11,72d	11,69c
CB5	11,10e	10,98d
CB6	11,17e	10,67e
TB1	6,89f	6,74f
TB2	6,94f	6,79f
TB3	6,34g	6,30g
TB4	6,22g	6,12g
TB5	5,72h	5,80h
TB6	5,29i	5,09i

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para o conteúdo de ácido cítrico. Na região Sul de Minas os teores médios de ácido cítrico nos grãos crus variaram de 11,17 a 12,84 g Kg⁻¹, nos padrões de bebida rio e estritamente mole, respectivamente. Na região Cerrado os teores médios de ácido cítrico nos grãos crus apresentaram uma variação maior de 10,67 a 12,55 g Kg⁻¹. Nos grãos torrados os teores de ácido cítrico dos cafés da região Sul de Minas e Cerrado de Minas variaram, respectivamente, de 5,29 a 6,89 g Kg⁻¹ e de 5,09 a 6,74 g Kg⁻¹.

Os resultados apresentados para as duas regiões estudadas foram semelhantes aos relatados por Steiman (2003) e Alcázar et al. (2003) que

descreveram valores médios para ácido cítrico de 13,70 e 5,22 g Kg⁻¹ em grãos crus e torrados, respectivamente.

Observa-se no Gráfico 1 que os grãos crus provenientes das duas regiões estudadas apresentaram um decréscimo significativo no conteúdo de ácido cítrico com a perda da qualidade. Segundo Rogers et al. (1999) o conteúdo de ácido cítrico em cafés está altamente associado com o nível de maturação dos grãos. Os menores teores de ácido cítrico no café foram encontrados nos estágios iniciais do desenvolvimento do grão, com um aumento para 12,80 e 15,80 g Kg⁻¹ durante a maturação.

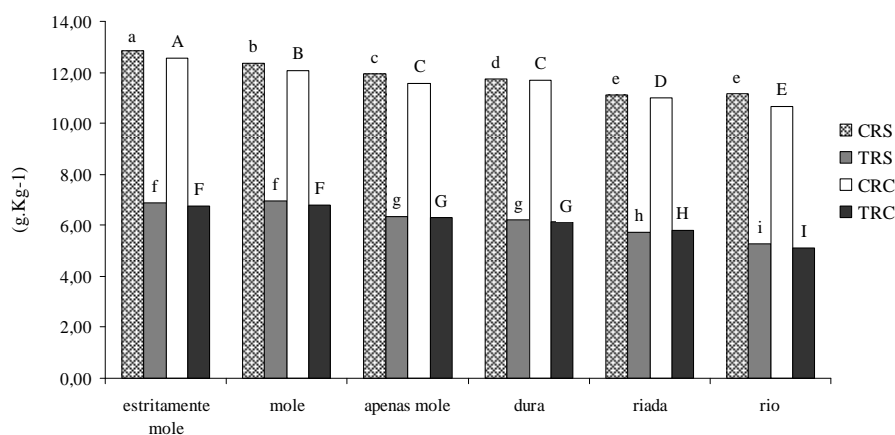


Gráfico 1 Teores médios de ácido cítrico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Pimenta (1995) relata que o café deve ser colhido em seu ponto ideal de maturação, pois, quando colhido verde ou seco, pode ocasionar incidência de grãos verdes, ardidos e pretos, resultando nos piores defeitos para a qualidade do

café. A colheita deve ser feita na época exata, sem prolongar-se a permanência dos frutos na árvore e sem fazer-se colheita antecipada com alta presença de verdes.

Desta forma, pode-se inferir que os grãos crus de pior qualidade obtiveram os menores teores médios de ácido cítrico (Tabela 2) provavelmente por serem colhidos fora do seu ponto ideal de maturação, o que resultou em prejuízos para a qualidade da bebida.

Os teores de ácido cítrico nos grãos torrados das duas regiões estudadas apresentaram comportamento semelhante aos observados nos grãos crus. Após a torração foi possível observar (Gráfico 1) uma significativa diminuição nos teores de ácido cítrico, em média 52,77%.

Os resultados foram maiores aos encontrados por Alcazár et al. (2003) que relaram uma diminuição de 38,10% nos teores de ácido cítrico após a torração de cafés arábica. Durante a torração o ácido cítrico sofre degradação, formando ácidos citracânico, glutárico, itacônico, mesacônico e succínico (BALZER, 2001).

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível observar valores médios estatisticamente iguais de ácido cítrico nos grãos crus e torrados provenientes das duas regiões estudadas.

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de ácido succínico em grãos torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Os teores de ácido succínico nos cafés das regiões estudadas variaram em média de 2,00 g Kg⁻¹ no café bebida rio e de 3,59 g Kg⁻¹ no estritamente mole, fato que confirma a maior degradação do ácido cítrico em ácido succínico nos cafés de melhor qualidade.

Tabela 3 Teores médios de ácido succínico em grãos torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Ácido succínico (g.Kg⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
TB1	3,70a	3,47b
TB2	3,36a	4,72a
TB3	3,24a	3,44b
TB4	2,87a	3,26b
TB5	1,67b	2,69c
TB6	1,50b	2,49c

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Considerando as degradações médias dos teores de ácido cítrico durante a torração em 53,63%, 55,86%, 53,74%, 52,74%, 52,18% e 47,52%, nos cafés bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, respectivamente, pode-se inferir que, os teores médios de ácido succínico nos produtos de degradação do ácido cítrico para as bebidas anteriormente citadas é de 28,27%, 33,13%, 28,39%, 26,15%, 19,74% e 18,31%, respectivamente, sendo o restante, outros produtos de degradação como os ácidos citracênico, glutárico, itacônico, mesacênico.

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios de ácido málico em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para o conteúdo de ácido málico.

Tabela 4 Teores médios de ácido málico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Ácido málico (g.Kg ⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	2,66e	3,52d
CB2	3,54d	4,56c
CB3	4,72c	5,28b
CB4	4,61c	6,14a
CB5	5,61b	6,06a
CB6	6,39a	6,17a
TB1	1,19f	1,37g
TB2	1,59f	1,36g
TB3	1,70f	1,97f
TB4	2,05f	2,17f
TB5	1,89f	2,45e
TB6	2,49e	2,57e

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Na região Sul de Minas os teores médios de ácido málico nos grãos crus variaram de 2,66 a 6,39 g Kg⁻¹, nos padrões de bebida estritamente mole e rio, respectivamente. Na região Cerrado, os teores médios de ácido málico nos grãos crus apresentaram uma variação menor de 3,52 a 6,17 g Kg⁻¹. Nos grãos torrados os teores de ácido málico dos cafés da região Sul de Minas e Cerrado de Minas variaram, respectivamente, de 1,19 a 2,49 g Kg⁻¹ e de 1,37 a 2,57 g Kg⁻¹.

Os resultados médios apresentados para as duas regiões estudadas foram maiores aos relatados por Steiman (2003) e Alcázar et al. (2003) que descreveram valores médios para ácido málico de 4,10 e 1,74 g Kg⁻¹ em grãos crus e torrados, respectivamente.

Observa-se no Gráfico 2 que os grãos crus provenientes das duas regiões estudadas apresentaram um aumento significativo no conteúdo de ácido málico com a perda da qualidade. Segundo Rogers et al. (1999) o conteúdo de ácidos carboxílicos em cafés está altamente associado com o nível de maturação dos grãos, assim como o ácido quínico, os teores de ácido málico diminuem com o desenvolvimento do processo de maturação, apresentando comportamento inverso ao apresentado pelo ácido cítrico.

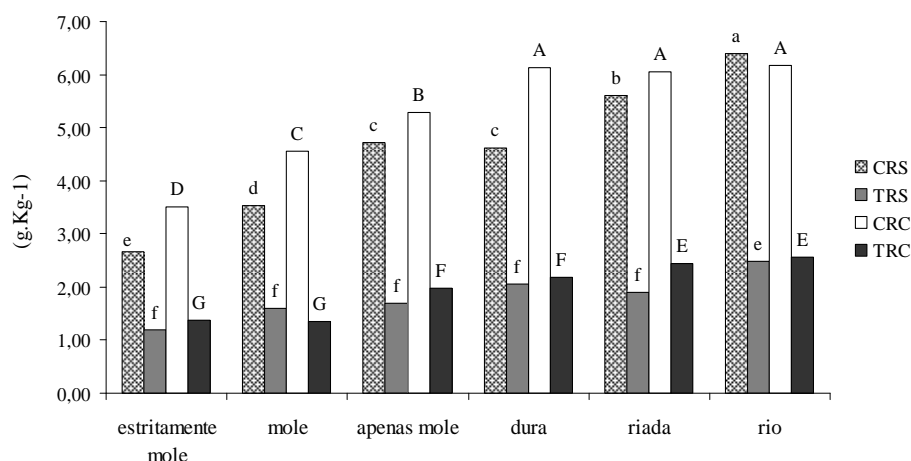


Gráfico 2 Teores médios de ácido málico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com dois ambientes (regiões Sul e Cerrado de Minas Gerais). Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula, não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Os teores de ácido málico nos grãos torrados das duas regiões estudadas apresentaram comportamento semelhante aos observados nos cafés crus (Tabela 4). Os padrões de bebida estudados apresentaram uma diminuição média de 38,46% nos teores de ácido málico após a torração, com destaque para os cafés classificados no padrão de bebida rio que tiveram 40,28% do seu conteúdo degradados na torração. Segundo Balzer (2001) e Kitzberger (2012) o ácido málico sofre degradação durante o processo de torração originando os ácidos maleico e fumárico.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de ácido maleico em grãos torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

Tabela 5 Teores médios de ácido maleico em grãos torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Ácido maleico (g.Kg⁻¹)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
TB1	0,09c	0,09b
TB2	0,10c	0,12b
TB3	0,19c	0,26b
TB4	0,33b	0,39a
TB5	0,32b	0,44a
TB6	0,67a	0,53a

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Os teores de ácido maleico nos grãos torrados cultivados nas duas regiões estudadas variaram de 0,09 g Kg⁻¹ para o café de padrão de bebida rio e de 0,6 g Kg⁻¹ para a bebida estritamente mole.

Ao analisar a interação entre as regiões estudadas, independentemente do padrão de bebida foi possível observar valores médios estatisticamente iguais de ácido maleico nos grãos torrados.

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de ácido 5-cafeoilquínico e ácido quínico em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para os conteúdos dos ácidos quínico e 5-ACQ, que se correlacionaram positivamente com a pior qualidade da bebida. Nos grãos crus os teores de ácido quínico variaram de 4,50 a 5,63 g Kg⁻¹, nas bebidas estritamente mole e rio, respectivamente, e nos grãos torrados de 7,93 a 9,69 g Kg⁻¹.

Tabela 6 Teores médios de ácido 5-cafeoilquínico e ácido quínico em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Regiões	Padrões de bebida	Ácido 5-cafeoilquínico (g.Kg ⁻¹)	Ácido quínico (g.Kg ⁻¹)
RS	xCB1	55,62c	4,34g
	xCB2	55,82c	4,94f
	xCB3	57,73b	4,94f
	xCB4	60,58a	5,09f
	xCB5	61,56a	5,35e
	xCB6	62,11a	5,56e
	xTB1	38,83e	7,95d
	xTB2	39,91e	8,03d
	xTB3	41,62d	8,19d
	xTB4	42,69d	8,55c
	xTB5	42,79d	8,93b
	xTB6	43,01d	9,61a
<i>F</i>		0,00	0,00
RC	xCB1	56,32e	4,66j
	xCB2	57,39d	4,79j
	xCB3	59,85c	4,97i
	xCB4	61,67b	5,18h
	xCB5	63,82a	5,48g
	xCB6	64,19a	5,70f
	xTB1	37,76i	7,90e
	xTB2	39,51h	8,15d
	xTB3	40,84g	8,45c
	xTB4	42,69f	8,54c
	xTB5	42,79f	8,95b
	xTB6	43,61f	4,66j
<i>F</i>		0,00	0,00

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Em determinados estágios do desenvolvimento dos frutos ocorrem o acúmulo de ácidos que compoem um grupo metabolicamente diverso, como por exemplo, os ânions citrato e malato, são metabolizados no ciclo de Krebs, enquanto o ácido quínico está associado a outro mecanismo (FAMIANI et al., 2005).

Os ACGs são sensíveis ao processo de torra formando principalmente, o ácido quínico (BALZER, 2001). A produção excessiva e/ou a degradação do ácido quínico tem sido associada à acidez indesejável quando o café é excessivamente torrado, ou quando a bebida do café permanece em aquecimento após o preparo (COFFEE RESEARCH INSTITUTE, 2014).

Na Tabela 6 é possível observar um significativo decréscimo nos teores do ácido 5-cafeoilquínico e um aumento dos teores do ácido quínico após a torração. Segundo Balzer (2001) e Kitzberger (2012), o teor de ácido quínico apresenta ligeiro aumento durante a torração em consequência da degradação dos ácidos clorogênicos, porém a degradação não acontece de forma proporcional, pois ocorre formação de compostos como lactonas de ácidos clorogênicos e lactonas de ácido quínico.

Os valores de pH não apresentaram diferença estatística entre si, mais confirmaram de modo inversamente proporcional o comportamento dos teores de acidez nos cafés estudados. Deste modo foi possível discriminar grãos torrados e crus com valores médios de acidez de 355,06 e 242,16 mL de NaOH 0,1N/100g e de pH de 5,02 e 5,72, respectivamente.

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de açúcares totais em grãos crus e torrados de cafés arábica classificados nos padrões de bebida estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riado e rio, cultivados nas regiões Sul e Cerrado do Estado de Minas Gerais.

A interação entre os tipos de grãos crus e torrados, as regiões de cultivo e os padrões de bebida do café arábica foi significativa para o conteúdo de açúcares totais. Os teores de açúcares totais nos grãos crus de café apresentaram variações significativas de 6,68% e 8,39% em cafés de pior e melhor qualidade da região Sul de Minas e, de 5,91% e 7,40% para cafés de pior e melhor qualidade do Cerrado.

Tabela 7 Teores médios de açúcares totais em grãos crus e torrados de café arábica classificados em seis padrões de bebida e suas interações com duas regiões de cultivo.

Açúcares totais (%)	Sul de Minas	Cerrado de Minas
CB1	8,39a	7,40a
CB2	8,07b	7,37a
CB3	7,60c	7,18b
CB4	6,74d	6,78c
CB5	6,82d	6,42d
CB6	6,68d	5,91e
TB1	1,51e	1,41f
TB2	1,50e	1,50f
TB3	1,14f	1,14g
TB4	1,31f	1,27g
TB5	0,72g	0,62h
TB6	0,87g	0,73h

Médias seguidas de mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

No estudo da variável, (Tabela 7) é possível afirmar que tanto em grãos crus como nos torrados os teores de açúcares apresentaram-se superiores em cafés melhores classificados. Analisando as médias globais para os teores de açúcares nos grãos crus do café arábica pode-se inferir que os cafés cultivados na região Sul apresentaram os maiores, o que denota melhor qualidade do café desta região em função da variável estudada.

Os açúcares totais nos grãos crus são representados pelos açúcares redutores e pelos não redutores, sendo a sacarose predominante (ROGERS et al., 1999). Durante a torração, os açúcares presentes no café participam das reações de Maillard e de caramelização, formando compostos voláteis e não voláteis que podem conferir à bebida sabores e aromas desejáveis ou não. Os cafés com maiores concentrações de açúcares nos grãos crus apresentam maior potencialidade para o desenvolvimento das reações de Maillard e de caramelização (ILLY; VIANI, 1998; SALVA, 2007; FIGUEIREDO, 2013).

Análise de Componentes Principais

Os biplots foram obtidos de acordo com a dispersão dos escores dos primeiros componentes principais nos eixos, sendo o primeiro componente o de maior variância explicada (91,36%), seguido pelo segundo de menor variância (7,70%), que corresponde ao segundo componente. Foi possível também detectar quais foram as características que mais contribuíram para os agrupamentos formados.

A Figura 1 é uma projeção dos resultados obtidos da análise de componentes principais, referente à distribuição das interações entre os tipos de grãos crus (C) e torrados (T), as regiões de cultivo, Sul (RS) e Cerrado (RC) do Estado de Minas Gerais e os padrões de bebida do café arábica, estritamente mole (B1), mole (B2), apenas mole (B3), dura (B4), riado (B5) e rio (B6), em função dos conteúdos de acidez titulável, açúcares totais, pH, ácido cítrico, ácido málico, ácido quínico e ácido-5-cafeoilquínico. Na representação gráfica da análise de componentes principais, cada eixo ou componente principal explica uma porcentagem da variação total entre as amostras. Os dois primeiros componentes principais explicam 99,06% da variabilidade das respostas, o que demonstra ótima explicação da variação ocorrida entre as amostras de café, em relação aos parâmetros físico-químicos analisados.

No biplot apresentado (Figura 1), as variáveis físico-químicas são representadas por vetores e a interação entre os tipos de grãos crus e torrados, regiões de cultivo e padrões de bebida, por pontos. Quanto mais próximo o ângulo entre os vetores e seus comprimentos, maior a correlação entre as variáveis físico-químicas. O primeiro componente principal sugere semelhança entre os pontos, formando dois grupos distintos de tipos de grãos \times regiões de cultivo \times padrões de bebida: o primeiro (I), com os pontos alocados na região esquerda do biplot (CRSB1, CRCB1, CRSB2, CRCB2, CRSB3, CRCB3,

CRCB4, CRSB4, CRCB5, CRSB5, CRCB6 e CRSB6); e o segundo (II) grupo com os pontos alocados na região direita do biplot (TRSB1, TRCB1, TRSB2, TRCB2, TRSB3, TRCB3, TRCB4, TRSB4, TRCB5, TRSB5, TRCB6 e TRSB6).

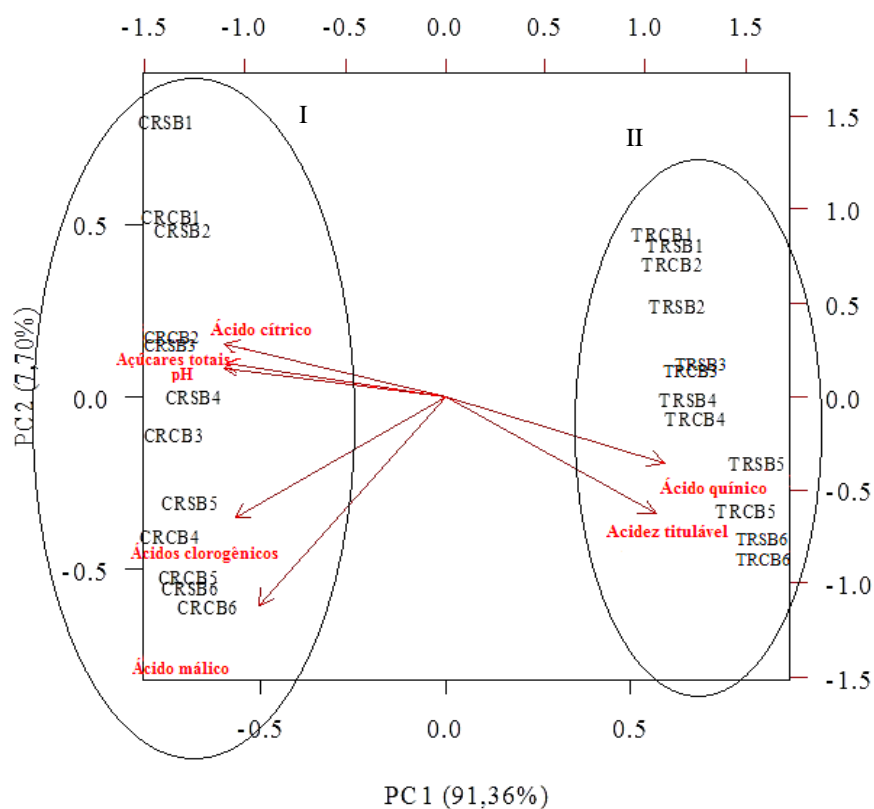


Figura 1 Biplot dos dois primeiros eixos da análise de componentes principais para dados de dois tipos de grãos crus (C) e torrados (T), duas regiões de cultivo, Sul (RS) e Cerrado (RC) do Estado de Minas Gerais e seis padrões de bebidas do café arábica (B1, B2, B3, B4, B5 e B6), em função das variáveis físico-químicas avaliadas. B1 = bebida estritamente mole, B2 = bebida mole, B3 = bebida apenas mole, B4 = bebida dura, B5 = bebida riado e B6 = bebida rio.

A partir dos agrupamentos formados (Figura 1) é possível verificar que todas as variáveis físico-químicas analisadas foram determinantes para a discriminação dos tipos de grãos e dos cafés arábica de melhor e pior qualidade cultivados nas regiões Sul e Cerrado de Minas. Os grãos crus alocaram-se no grupo I, na parte esquerda do biplot e apresentaram maiores correlações com as variáveis ácido cítrico, açúcares totais, pH, ácidos clorogênicos e ácido málico. Os cafés torrados ao grupo II, alocado na porção direita do biplot, apresentaram maiores correlações com as variáveis ácido quínico e acidez titulável. (Figura 1).

Na Tabela 8 são apresentados os coeficientes dos parâmetros físico-químicos avaliados para os dois primeiros componentes principais. Os coeficientes fornecerão os escores de cada componente principal, que permitirão amplas interpretações das interações entre os tipos de grãos, padrões de bebida e regiões de cultivo e uma maior compreensão dos agrupamentos formados. As expressões que fornecerão os escores de cada componente principal são dadas pelas expressões (1) e (2):

$$PC1 = -0,391X_1 - 0,331X_2 + 0,388X_3 - 0,374X_4 - 0,393X_5 - 0,392X_6 + 0,373X_7 \quad (1)$$

$$PC2 = 0,184X_1 - 0,733 X_2 - 0,231X_3 - 0,426X_4 + 0,103 X_5 + 0,117X_6 - 0,412 X_7 \quad (2)$$

Tabela 8 Coeficientes das variáveis físico-químicas analisadas para os dois primeiros componentes principais.

Parâmetros	PC1 (91,36%)	PC2 (7,07%)
Ácido cítrico	-0,391	0,184
Ácido málico	-0,331	-0,733
Ácido quínico	0,388	-0,231
Ácidos clorogênicos	-0,374	-0,426
pH	-0,393	0,103
Açúcares totais	-0,392	0,117
Acidez titulável	0,373	-0,412

A Figura 2 apresenta os escores das interações dos tipos de grãos x regiões de cultivo x padrões de bebida para o primeiro componente. Observa-se, que os grãos torrados de pior qualidade receberam os maiores valores de escores, e os grãos crus de melhor qualidade os menores valores de escores.

Para o componente principal 1, como as correlações das variáveis físico-químicas (Tabela 9), ácido cítrico, ácido málico, ácidos clorogênicos, pH, açúcares totais e acidez titulável com o componente principal 1 são negativas, isso indica que altos valores desses parâmetros implicam em baixos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal. De maneira oposta, como a correlação do ácido quínico com o PC1 é positiva, isso indica que altos valores desse parâmetro implicam em altos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal.

Tabela 9 Correlações entre as variáveis físico-químicas analisadas e os dois primeiros componentes principais.

Parâmetros	PC1 (91,36%)	PC2 (7,07%)
Ácido cítrico	-0,9889	0,1350
Ácido málico	-0,8376	-0,5381
Ácido quínico	0,9817	-0,1699
Ácidos clorogênicos	-0,9450	-0,3128
pH	-0,9935	0,0754
Açúcares totais	-0,9903	0,0861
Acidez titulável	0,9438	-0,3027

A característica que mais contribuiu para a formação do grupo II foram os altos valores de escores que discriminaram os cafés torrados, a correlação positiva em maior intensidade com o conteúdo de ácido quínico e em menor intensidade com a variável acidez titulável, e a correlação negativa em maior intensidade com as variáveis ácido cítrico, pH e açúcares totais.

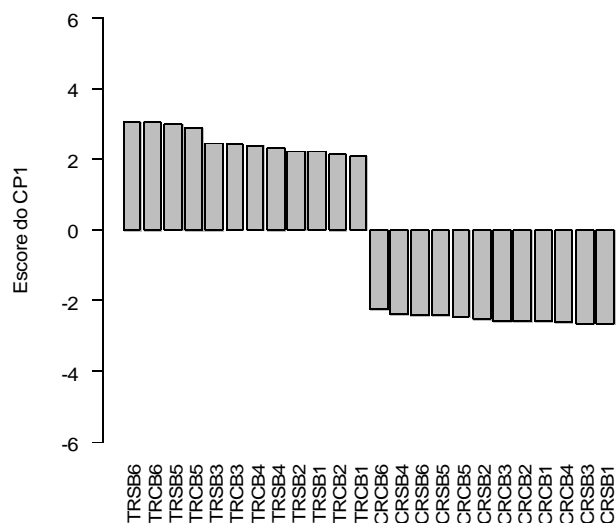


Figura 2 Escores do componente principal 1 com os coeficientes da Tabela 8.

Para o componente principal 2 (Figura 3), como as correlações das variáveis físico-químicas, pH, ácido cítrico, açúcares totais com o PC2 são positivas, isso indica que altos valores desses parâmetros implicam em altos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal. De maneira oposta, como a correlação das variáveis ácido málico, ácido quínico, ácidos clorogênicos e acidez titulável com o PC2 é negativa, isso indica que baixos valores desse parâmetro implicam em baixos valores para os valores preditos (escores) dessa componente principal.

A segunda componente possibilitou a correlação da qualidade dos cafés crus e torrados com as variáveis analisadas. Os cafés crus (CRSB1, CRCB1 e CRSB2) e os torrados (TRSB1, TRCB1 e TRSB2), apresentaram correlação positiva com as variáveis físico-químicas, pH, ácido cítrico, e açúcares totais e, correlação negativa com as variáveis ácido málico, ácido quínico, ácidos clorogênicos e acidez titulável. De modo contrário, os cafés crus (CRSB6, CRCB6 e CRSB5) e torrados (TRSB6, TRCB6 e TRSB5)

apresentaram correlação positiva com as variáveis ácido málico, ácido quínico, ácidos clorogênicos e acidez titulável, e correlação negativa com as variáveis físico-químicas, pH, ácido cítrico, e açúcares totais.

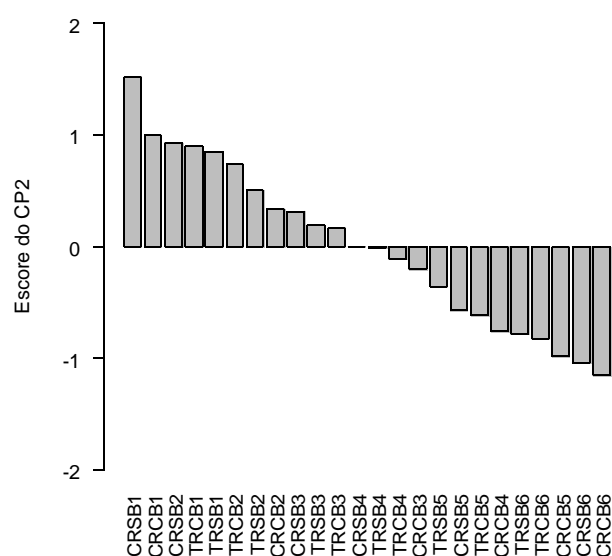


Figura 3 Escores do componente principal 2 com os coeficientes da Tabela 4.

A segunda componente possibilitou a correlação da qualidade dos cafés crus e torrados com as variáveis analisadas. Os cafés crus (CRSB1, CRCB1 e CRSB2) e os torrados (TRSB1, TRCB1 e TRSB2) de melhor classificação da bebida, apresentaram correlação positiva com as variáveis físico-químicas, pH, ácido cítrico, e açúcares totais e, correlação negativa com as variáveis ácido málico, ácido quínico, ácidos clorogênicos e acidez titulável, respectivamente. De modo contrário, os cafés crus (CRSB6, CRCB6 e CRSB5) e torrados (TRSB6, TRCB6 e TRSB5) apresentaram correlação positiva com as variáveis ácido málico, ácido quínico, ácidos

clorogênicos e acidez titulável, e correlação negativa com as variáveis físico-químicas, pH, ácido cítrico, e açúcares totais.

Os cafés com escores próximos de zero (CRST4 e TRST4), ou seja, cafés bebida dura, podem ser caracterizados como cafés com características físico-químicas mais equilibradas, correlacionados de uma forma mais homogenia com todas as variáveis estudadas.

CONCLUSÕES

As variáveis físico-químicas analisadas permitiram discriminar os tipos de grãos crus e torrados.

Os maiores teores médios de ácido cítrico e açúcares totais foram encontrados nos grãos crus e torrados de cafés de melhor qualidade.

Os grãos crus de pior qualidade apresentaram os maiores teores de ácido málico, ácido-5-cafeoilquínico e ácido quínico.

Os grãos torrados de pior qualidade apresentaram os maiores teores de ácido maleico e os grãos torrados de melhor qualidade de ácido succínico.

Após a torração dos cafés, os teores médios de ácido cítrico, ácido málico, ácido-5-cafeoilquínico e de açúcares totais reduziram e os teores de ácido quínico aumentaram.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, S.A. et al. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência & Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 414-420, 2010.

ALCÁZAR, A. et al. Ion chromatographic determination of some organic acids, chloride and phosphate in coffee and tea. **Talanta**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 95-101, 2003.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analyses of the Association of Official Analytical Chemists. 15. ed. Washington, 1990. 1117 p.

BALZER, H. H. Acids in coffee. In: **Coffee Recent Developments**; Clarke, R.J., Vitzthum, O.G., Eds.; Blackwell Science: Berlin, 2001, p. 18.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 8, de 11 de Junho de 2003. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 jun. 2003. Seção 1, p. 22-29.

COFFEE RESEARCH INSTITUTE. Coffee. Disponível em: <<http://www.coffeeresearch.org/science/bittermain.htm>>. Acesso em: 10 de junho de 2014.

FAMIANI, F et al. Phosphoenolpyruvate carboxykinase and its potential role in the catabolism of organics acids in the flesh of soft fruit during ripening. **Journal of Experimental Botany**, Lancaster, v. 56, n. 421, p. 2959-2969, 2005.

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

FIGUEIREDO, L. P. **Abordagem sensorial e química da expressão de genótipos de Bourbon em diferentes ambientes**. 2013. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

GINZ, M. et al. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. **European Food Research and Technology**. Berlin, v.211, p. 404-410, 2000.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. 3.ed. San Diego: Academic, 1998. 253p.

KITZBERGER, C. S. G. **Caracterização e discriminação de cafés arábica de diferentes variedades cultivados nas mesmas condições edafoclimáticas**. 2012.146p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LEME, P. H. M. V. **Os pilares da qualidade: o processo de implementação do programa de qualidade do café (PQC) no mercado de café torrado e moído do**

Brasil. 2007. 110p. Dissertação (Mestrado em Administração) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

PIMENTA, C. J. **Qualidade do café (*Coffea arabica* L) originado de frutos colhidos em quatro estádios de maturação.** 1995. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1995.

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2008). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, 2008. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>

RODARTE, M. P. **Análise sensorial, química e perfil de constituintes voláteis de cafés especiais.** 2008. 163p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

ROGERS, W. J. et al. Biochemical and molecular characterization and expression of the 11S-type storage protein from *Coffea arabica* endosperm. **Plant Physiology and Biochemistry.** Paris, v. 37, p. 261-272, 1999.

SALVA, T. DE J. G. A composição química dos grãos e a qualidade da bebida de café, em consequência do método de preparo e da cultivar. In: SALVA, T. de J. G. et al. (Ed.). **Cafés de qualidade: aspectos tecnológicos, científicos e comerciais.** Campinas: Instituto Agrônomo, 2007. p. 255-280.

SILVA, E. A. et al. The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans. **Brazilian Journal of Plant Physiology,** Pelotas, v.17, n.2, p. 229-238, 2005.

STEIMAN, S. R. **Method development for green coffee analysis and its possible application for group discrimination and correlation of green coffee chemistry with cupping quality** 2003. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Horticultura) – University of Hawaii Library, Hawaii, 2003.

FIGUEIREDO, L. P. **Abordagem sensorial e química da expressão de genótipos de Bourbon em diferentes ambientes.** 2013. 127 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

TRUGO, L. C.; MACRAE R. A Study of the Effect of Roasting on the Chlorogenic Acid Composition of Coffee Using HPLC. **Food Chemistry.** London, v. 15, p. 219-227, 1984.

YEMN, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrates in plant extracts by anthrone. **The Biochemical Journal,** v. 57, n. 2, p. 508-514, 1954.