

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES
DO JEQUITINHONHA E MUCURI – UFVJM

**CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CAFÉS COMERCIAIS POR ANÁLISE
EXPLORATÓRIA**

MAYARA RODRIGUES LESSA

DIAMANTINA – MG

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES
DO JEQUITINHONHA E MUCURI – UFVJM

CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CAFÉS COMERCIAIS POR ANÁLISE
EXPLORATÓRIA

Mayara Rodrigues Lessa

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio/UFVJM

Co-orientação:

Profa. Dra. Nísia Andrade Villela Dessimoni Pinto/UFVJM

Dissertação apresentada à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de “Mestre”.

DIAMANTINA – MG

2014

Ficha Catalográfica - Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária: Jullyele Hubner Costa CRB-6/2972

L638c 2014	<p>Lessa, Mayara Rodrigues</p> <p>Classificação físico-química de cafés comerciais por análise exploratória. / Mayara Rodrigues Lessa. – Diamantina: UFVJM, 2014.</p> <p>67 p. : il.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Nísia Andrade Villela Dessimoni Pinto</p> <p>Dissertação (mestrado) –Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas. Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.</p> <p>1. Café torrado e moído estatística multivariada. 2. Análises químicas e físico-químicas. 3. FTIR-ATR. 4. Estatística multivariada. I. Fidêncio, Paulo Henrique. II. Pinto, Nísia Andrade Villela Dessimoni. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 633.73</p>
---------------	--

Elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CAFÉS COMERCIAIS POR ANÁLISE EXPLORATÓRIA

Mayara Rodrigues Lessa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível de Mestrado, área de concentração em Química Analítica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 10 / 07 / 2014

Prof. Efraim Lázaro Reis – UFV

Prof.^a Nísia Andrade Villela Dessimoni Pinto – UFVJM

Prof. Leandro Rodrigues de Lemos – UFVJM

Prof. Paulo Henrique Fidêncio – UFVJM
Presidente

DIAMANTINA
2014

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, pelo esforço e confiança oferecidos a mim, e por nunca terem me deixado desistir de meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar força e serenidade, e jamais me abandonar nos momentos em que mais precisei.

À minha mãe Maria da Conceição Rodrigues Dantas Vargas, meu pai Antônio Carlos Vargas Lessa e minha irmã Letícia pelo apoio a mim oferecido a todo momento, e por terem sido a base onde pude me sustentar.

Ao meus familiares que estiveram ao meu lado torcendo por mim.

Ao meu namorado Marcos Luiz, pela paciência e incentivo, sem os quais eu não teria chegado ao fim deste curso.

Ao meu orientador Prof. Paulo Henrique Fidêncio, pela orientação.

À minha co-orientadora e amiga, Prof^a. Nísia Andrade Villela Dessimoni Pinto, pela compreensão e incentivo oferecidos a todo momento.

Ao Professor Luiz Carlos Couto por me oferecer meios para iniciar os trabalhos e pela disposição em me auxiliar quando precisei.

Aos técnicos Tiago Guedes e Múcio Mágnio de Melo Farnezi muito obrigada.

Ao meu amigo e irmão de coração Eduardo Coelho pelo incentivo e pelas ajudas.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

O café torrado e moído encontrado no mercado interno é comercializado sob diferentes marcas, que trazem consigo uma heterogeneidade quanto ao aroma, sabor e até o grau de torração. Esta diversidade de características está associada a vários fatores, entre eles a origem dos grãos de café. Considerando essas variações relatadas na literatura, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma pesquisa da composição química e físico-química de cafés comerciais em diferentes cidades da Região Sudeste do Brasil. Cinquenta e oito pacotes de 250 gramas, de cafés torrados e moídos acondicionados em embalagem do tipo almofada e/ou à vácuo foram adquiridos em diferentes cidades dos quatro Estados da Região Sudeste do Brasil. Todos os produtos estavam dentro do prazo de validade e aproximadamente 58% das marcas apresentavam o selo de pureza da ABIC, enquanto 22% das marcas apresentavam o selo de qualidade da Associação Brasileira da Indústria de Café. As amostras foram levadas para o Laboratório de Tecnologia de Biomassas do Cerrado da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, onde foram realizadas as avaliações de pH cujo resultado médio foi 5,95; acidez total titulável $15,03 \pm 1,07$ (v/m)%; sólidos solúveis totais 1,15 °Brix; índice de coloração com média para os valores de L^* de $28,87 \pm 0,29$, para os valores de a^* de $8,99 \pm 0,10$ e para os valores de b^* de $2,84 \pm 0,21$; os compostos fenólicos obtiveram uma média de $4,1152 \pm 0,4863$ g.100g⁻¹ e a média dos flavonoides de $0,5042 \pm 0,0291$ g.100g⁻¹. Os métodos multivariados de análise, associados aos métodos usando a espectroscopia na região do infravermelho tem tido grandes avanços com diversas aplicações nas análises de alimentos. Com este intuito, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho para delinear os grupos funcionais mais representativos nas amostras de café analisadas com a intenção de agrupá-las por similaridade através da estatística multivariada. Os resultados permitiram visualizar que poucos grupos foram formados utilizando as análises físico-químicas, para classificar as amostras. A Análise das Componentes Principais foi capaz de acumular 61,98% de variância nas duas primeiras componentes e os grupos formados foram confirmados pela Análise Hierárquica por Agrupamento. Em relação aos espectros de infravermelho, as amostras foram mais agrupadas com a Análise das Componentes Principais acumulando 41,76% da variância, os grupos das amostras foram confirmados pela Análise Hierárquica por Agrupamento.

Palavras-chave: café torrado e moído, análises químicas e físico-químicas, FTIR-ATR, estatística multivariada.

ABSTRACT

The roast and ground coffee found in the domestic market is sold under different brands that carry with them a heterogeneity for aroma, flavor and even the degree of roasting. This diversity of characteristics is associated with several factors, including the origin of the coffee beans. Considering these variations reported in the literature, the present study aimed to perform a search of the chemical and physico-chemical composition of commercial coffees in different cities in Southeastern Brazil. Fifty-eight packages of 250 grams of roasted and ground coffee packaged in packaging the type pad and / or vacuum were acquired in different cities of the four states of southeastern Brazil. All products were within the validity period and approximately 58% of brands had the seal of purity of ABIC, while 22% of brands had the seal of the Brazilian Association of Coffee Industry Samples were taken for Laboratory Technology Biomass of the Cerrado, Federal University of the Jequitinhonha and Mucuri, which were conducted evaluations of pH where the average yield around 5.95; titratable acidity 15.03 ± 1.07 (v / m)%; total soluble solids 1.15 ° Brix; staining index and the average for the values of L * was 28.87 ± 0.29 for the a * values was 8.99 ± 0.10 and b * values were 2.84 ± 0.21 ; phenolic compounds were obtained an average of 4.1152 ± 0.4863 g.100g⁻¹ and the average of flavonoids was 0.5042 ± 0.0291 g.100g⁻¹. The multivariate analysis methods, associated with methods using spectroscopy in the infrared region has taken great strides with several applications in food analysis. For this purpose, we used spectroscopy in the infrared region to delineate the most representative functional groups in coffee samples analyzed with the intention of grouping them by similarity using multivariate statistics. The results allowed us to visualize that few groups were formed using the physicochemical analyzes to classify the samples. The Principal Component Analysis was able to accumulate 61.98% of variance in the first two components and the groups formed were confirmed by Hierarchical Cluster Analysis. Regarding the infrared spectra of the samples were further grouped with the Principal Component Analysis accumulating 41.76% of the variance, the groups of samples were confirmed by Hierarchical Cluster Analysis.

Keywords: roasted and ground coffee, chemical and physico-chemical analysis, FTIR-ATR, multivariate statistics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas dos ácidos clorogênicos.	19
Figura 2: (A) Estrutura básica dos flavonóides e (B) Estrutura básica dos flavonóides com grupo carbonila no C-4.	21
Figura 3: Principais classes dos flavonóides.	22
Figura 4: Representação gráfica das matrizes na análise das componentes principais.	26
Figura 5: Disposição dos escores das amostras analisadas em relação a CP1(40,96%) e CP2(21,02%).	45
Figura 6: Influência das variáveis denotando os pesos considerados na Análise de Componentes Principais (pH, SS, L, a, b, FL, AT, CF).	45
Figura 7: Dendograma mostrando a similaridade das amostras das diferentes marcas analisadas química e físico-quimicamente confirmando os grupos formados na ACP.....	46
Figura 8: Espectros FTIR-ATR das cinquenta e oito amostras de Café analisadas.	59
Figura 9: Disposição dos escores das cinquenta e oito amostras analisadas em relação a CP1 (27,24%) e CP2 (14,50%).	62
Figura 10: Dendograma mostrando a similaridade das amostras das diferentes marcas analisadas confirmando os grupos formados na ACP.	63
Figura 11: Espectros FTIR-ATR das seis amostras, sendo uma de cada grupo identificado por ACP escolhidas aleatoriamente.	64

TABELAS

Tabela 1: Amostras analisadas e suas origens.	28
Tabela 2: Médias das leituras dos parâmetros L*, a* e b*.	34
Tabela 3: Valores das leituras de pH em aparelho pHmetro.	36
Tabela 4: Valores das médias das concentrações (v/m)%.	37
Tabela 5: Conteúdo de Sólidos Solúveis (g/100g).	39
Tabela 6: Teor de compostos fenólicos, g em equivalente de ácido tânico/100 g amostra.	41
Tabela 7: Teor de flavonóides totais, g em equivalente de pirocatequina/100 g amostra.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

ACG - Ácidos Clorogênicos

PPO - Polifenoloxidase

SST - Sólidos Solúveis Totais

CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

PCR - Regressão por Componentes Principais

PLS - Método dos Mínimos Quadrados Parciais

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

ESIMS - Espectrometria de Massa Ionização Electrospray

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

ATR- Reflectância Total Atenuada

ACP- Análise das Componentes Principais

AHA - Análise Hierárquica por Agrupamento

CR - Regressão Contínua

L* – Coordenada de cromaticidade que demonstra quanto mais clara ou mais escura é a amostra

a* – Coordenada de cromaticidade que demonstra a variação da amostra entre o verde e o vermelho

b* - Coordenada de cromaticidade que demonstra a variação da amostra entre o azul e o amarelo

SS - Sólidos Solúveis

FL - Flavonóides

AT – Acidez Titulável

CF – Compostos Fenólicos

Sumário

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS	15
Capítulo 1: Análise química e Físico-química de café comercial e aplicação de métodos multivariados na classificação	16
1 . REVISÃO DE LITERATURA	17
1.1. Composição química e qualidade do café.....	17
1.1.1. Compostos Fenólicos	18
1.1.2. Os Flavonóides.....	20
1.1.3. Sólidos Solúveis (Açúcares/Lipídeos)	23
1.1.4. Acidez Titulável e pH.....	23
1.1.5. Cor pelo sistema L* a* b*.....	25
1.1.6. Análise das Componentes Principais (PCA).....	25
1.1.7. Análise Hierárquica por Agrupamento.....	27
2. MATERIAL E MÉTODOS	28
2.1. Preparo e Coleta das Amostras.....	28
2.2. Sólidos Solúveis Totais	31
2.3. pH.....	31
2.4. Acidez Total Titulável	32
2.5. Compostos Fenólicos	32
2.6. Flavonóides Totais	32
2.7. Análise da Cor.....	33
2.8. Análise estatística.....	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1. Cor.....	33
3.2. pH.....	35
3.3. Acidez Total Titulável	37
3.4. Sólidos Solúveis.....	39
3.5. Compostos Fenólicos	40
3.6. Flavonóides Totais	43
3.7. Aplicação de Estatística Multivariada.....	44
4. CONCLUSÕES	47
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
Capítulo 2: Classificação do café comercial por Infravermelho com Transformada de Fourier e Análise Exploratória	54
1. INTRODUÇÃO	55
1.1. Quimiometria	57
1.2. Ambiente Computacional MATLAB	57
2 . MATERIAL E MÉTODOS	58
2.1. Coleta e preparo das amostras.....	58
2.2. Análises FTIR-ATR.....	59
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4. CONCLUSÕES	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

INTRODUÇÃO

O café é uma bebida consumida mundialmente e de diversas formas. Alguns países têm por costume consumir a bebida de café juntamente com outros ingredientes, tais como, chicória, especiarias, chocolate, leite, e até com bebidas alcoólicas, como o licor (TRUGO, 2003).

O café está entre os produtos agrícolas de maior importância no comércio internacional e o Brasil é o maior produtor mundial na frente de Vietnã, Colômbia e Indonésia. O Brasil produz sozinho o que esses três países produzem juntos do total de café verde mundial como relatado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Entre os fatores que contribuíram pelo destaque da cafeicultura do país estão à alta competitividade, presença de baixos custos de produção, desenvolvimento de técnicas de cultivo e qualidade dos grãos (ALMEIDA et al., 2011).

A importância da cafeicultura não está somente no mercado externo, pois, além de produtor, o Brasil está entre os maiores consumidores mundiais de café e esta atividade é geradora de inúmeros empregos diretos e indiretos. Entre os estados produtores, o estado de Minas Gerais é o líder. Pode-se dizer que a região sul/sudoeste de Minas Gerais é a responsável por grande parte desse desempenho do estado (REIS et al., 2001).

Os atributos sensoriais da bebida do café estão intimamente relacionados com a composição química do grão de café cru, que atua como precursora dos componentes do aroma e sabor (CARVALHO, 1998). Em relação à qualidade do café, esta é determinada por testes sensoriais chamados de “prova de xícara” realizados por provadores treinados, que identificam os variados padrões de bebidas. Como estes testes são subjetivos e passíveis de erros, o que se observa é a necessidade de mais pesquisas que os complementem, através de avaliações químicas. Já é possível encontrar trabalhos que tentam relacionar a composição físico-química e química do grão de café e sua qualidade determinada pela prova de xícara, utilizando-se para isso testes simples, precisos e objetivos (PINTO, 2002).

Encontramos em uma xícara de café mais de 800 compostos que são os responsáveis pelo sabor e aroma característicos. Estes últimos são formados durante o processo de torra, que através de diversas reações químicas que ocorrem entre os componentes do grão de café verde (cru). Verifica-se uma direta relação entre a qualidade do café e composição físico-química e química do grão. Podem-se citar como determinantes desta qualidade final a concentração de proteínas, cafeína, trigonelina, carboidratos, lipídios e compostos fenólicos presentes (DALMOLIN et al., 2007).

Cuidados pré e pós-colheita devem ser observados para que se obtenha um produto de melhor qualidade, dentre esses cuidados podemos citar, a espécie ou variedade, o número e o grau de impurezas e defeitos, o formato dos grãos, o tamanho, o aspecto, a cor, o tipo de secagem, o

preparo, a torração e o sabor da bebida. Muitos dos compostos do café são influenciados pelas interações entre condições climáticas, do solo e da adubação, o que contribui para a diversidade de sabores e aroma da bebida. Observam-se diferentes qualidades de café ocasionadas por esses interferentes na formação e maturação dos grãos (DAMOLIN et al., 2007; PINTO, 2002).

OBJETIVOS

- Avaliar parâmetros químicos e físico-químicos de cafés torrados vendidos comercialmente em diferentes cidades da Região Sudeste do Brasil;
- Utilizar FTIR-ATR como instrumento de análise não destrutiva de amostra;
- Classificar os cafés comerciais utilizando espectros de FTIR;
- Aplicar análise multivariada no estudo destes parâmetros químicos e físico-químicos e nas análises de infravermelho realizadas nestes cafés.

Capítulo 1

Análise química e Físico-química de café comercial e aplicação de métodos multivariados na classificação

1 . REVISÃO DE LITERATURA

1.1. Composição química e qualidade do café

A composição química do grão de café depende de fatores genéticos, ambientais e condições de manejo pré e pós-colheita (CARVALHO et al., 1994) e, segundo os autores, a torração é uma etapa essencial para a produção de compostos que conferem as características de aroma e sabor do café. Os açúcares e as proteínas do grão cru são os principais compostos que contribuem para o sabor e aroma do café torrado.

Os compostos nitrogenados (proteínas, cafeína, trigonelina), carboidratos, lipídios e os compostos fenólicos presentes no endosperma da semente são os responsáveis pelos sabores e aromas característicos da bebida. As proteínas dão origem a vários compostos voláteis e não voláteis responsáveis pelo sabor e aroma do café torrado (HOFFMANN, 2001). Os carboidratos assumem importante função durante a torração dos grãos, pois participam da reação de Maillard, formando compostos que conferem aroma e sabor ao café (SILVA, ASCHERI e PEREIRA, 2007). Os lipídios, durante a torração, atuam como peneira seletiva na retenção das substâncias aromáticas do grão, melhorando a qualidade do produto (AMORIM, 1972). Os cafés com maiores teores de lipídios podem apresentar os melhores sabores (FERNANDES *et al.*, 2003).

Os compostos fenólicos são conhecidos por suas características antioxidantes *in vitro*, dentre os quais estão os ácidos clorogênicos (ACG), considerados os mais importantes e que se encontram em maiores quantidades no café (MONTEIRO e TRUGO, 2005). Os ACG contribuem para o amargor, a adstringência e o gosto de mofo da bebida de café. Grãos de café colhidos no estágio de maturação adequado apresentam menor conteúdo de ACG e proporcionam bebidas menos adstringentes e com sabor mais característico de café (SALVA e LIMA, 2007). O ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) constitui o representante majoritário do grupo dos ácidos clorogênicos (MONTEIRO e TRUGO, 2005).

A trigonelina contribui para o aroma do café por meio da formação de produtos de degradação durante a torração, como o ácido nicotínico ou niacina (TRUGO, MOREIRA e DE MARIA, 1999). A cafeína presente no café foi citada como responsável por apenas 10% de seu amargor, não exercendo efeito intenso na qualidade sensorial da bebida (ILLY e VIANI, 1996; SALVA e LIMA, 2007).

Síntese de açúcares, componentes voláteis (ésteres, aldeídos, cetonas, etc.), alterações nos ácidos presentes e diminuições no teor de compostos fenólicos responsáveis pela adstringência dos frutos marcam o período da maturação. Durante o amadurecimento dos frutos destaca-se o aumento

na quantidade de açúcares solúveis enquanto se verifica a degradação de polímeros de parede (PINTO, 2002).

As indústrias de torrefação encontram dificuldades na preservação das características relacionadas ao padrão de qualidade do café torrado e moído adotado pela empresa devido, principalmente, à disponibilidade e heterogeneidade do café cru. Conseqüentemente, devido a esta variabilidade do café comercializado, o consumidor muitas vezes adquire marcas distintas durante o ano, em busca daquela que satisfaça suas exigências (LOPEZ, 1983).

1.1.1. Compostos Fenólicos

O café apresenta em sua constituição química enzimas como a polifenoloxidase que, em contato com substratos fenólicos mediante manejo inadequado, proporcionam alterações indesejáveis. Tais alterações constituem a formação de quinonas, compostos amarronzados que prejudicam a qualidade da bebida (GOURLAT, 2003).

Os fenólicos são um grupo de compostos que abrange grande variedade de estruturas, sendo que sempre apresentam ao menos um anel aromático contendo grupamentos hidroxilas. Estes compostos são originados do metabolismo secundário de vegetais sendo encontrados na forma livre ou ligados a açúcares e proteínas (ARAÚJO, 2011).

Na maioria dos vegetais são encontrados uma gama de compostos fenólicos. São substâncias de estruturas químicas heterogêneas e estão representados desde estruturas químicas simples até outras complexas, como os taninos. A presença destes compostos no café interfere de forma bem significativa para o sabor e aroma do produto final, pois são responsáveis pela adstringência dos frutos. Cafés de melhor qualidade tendem a conter menor quantidade de polifenóis. (PINTO, 2002).

A quantidade de compostos fenólicos presentes no café está inversamente relacionada ao grau de maturação, ou seja, frutos mais maduros apresentam baixos índices destes compostos, conseqüentemente bebidas menos adstringentes e de melhor qualidade (PINTO, 2002).

Segundo Barbosa (2002) os compostos fenólicos não são encontrados na forma livre e sim ligados a outras moléculas. Por exemplo, os ácidos clorogênicos (ACG) podem ser encontrados esterificados a ácidos orgânicos, grupos amino, lipídeos, açúcares e outros fenóis. Os ACG são os principais compostos fenólicos presentes no café por estarem em maior quantidade. A quantidade destes compostos dependem da espécie, variedade, fatores fisiológicos, local de cultivo, além da técnica de extração e o método de análise.

Barrios (2001) diz que os ACG (Figura 1) são ésteres do ácido quínico com resíduos cinâmicos. O primeiro relato sobre a existência desses compostos foi em 1937 e desde então tem

vido alvo de diversos estudos. O nome ácido clorogênico é a forma geral de se denominar o grupo de ésteres do ácido quínico com um ou mais resíduos de ácido cinâmico. O café robusta contém entre 7 e 10% de ACG e o arábica de 5 a 7,5%. Os grãos velhos e sem cor possuem menor quantidade de ACG extraível e com menor atividade em polifenoloxidase (PPO).

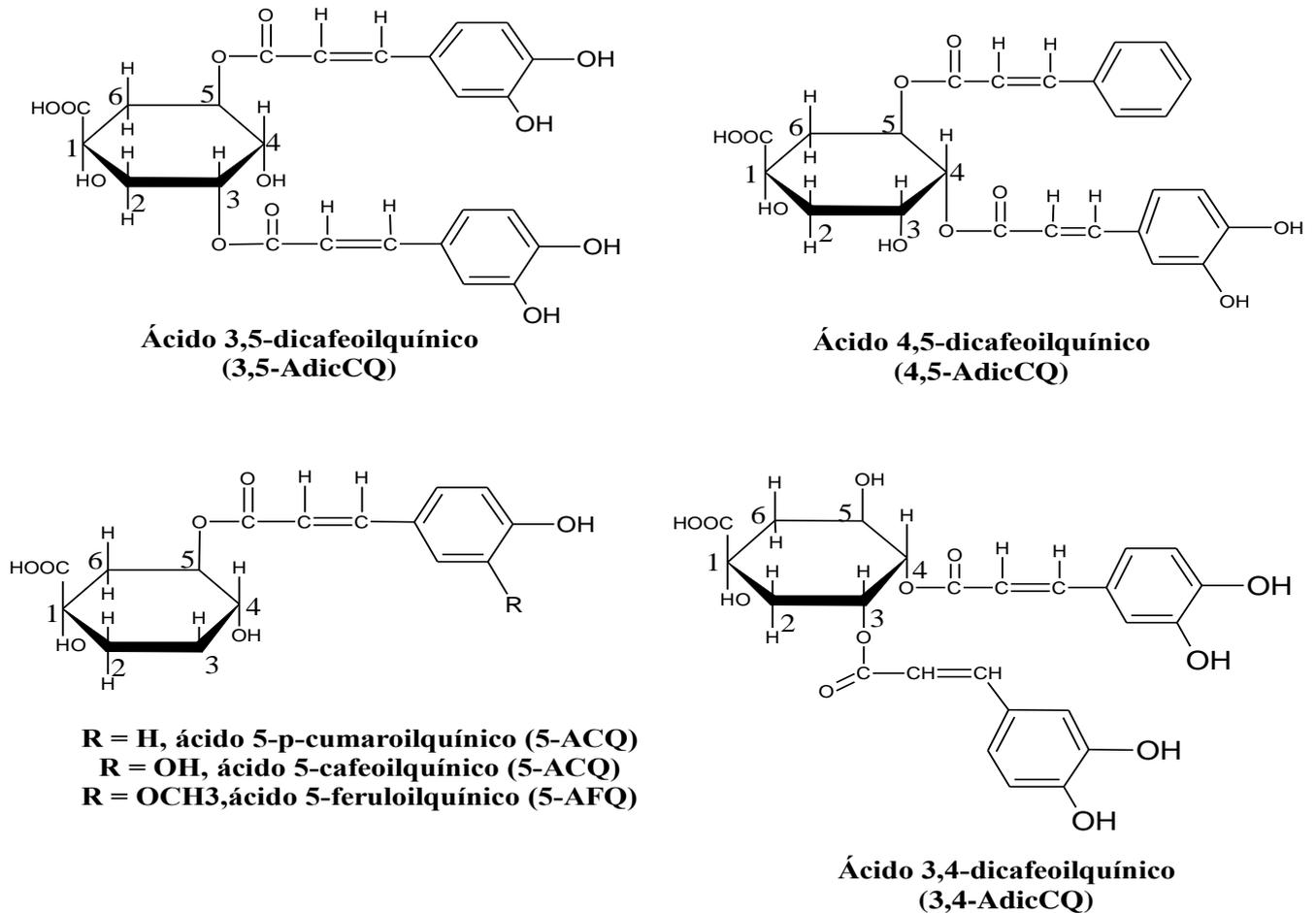


Figura 1 – Estruturas dos ácidos clorogênicos. Fonte: Oliveira (2006).

Os polifenóis, com destaque para os ACG e ácido cafeíco, exercem ação protetora antioxidante dos aldeídos. Em condições prejudiciais ao grão de café como colheita inadequada, problemas no processamento e armazenamento as PPO começam a agir sobre os polifenóis de forma a diminuir sua propriedade antioxidante sobre os aldeídos tornando a oxidação destes compostos mais facilitada. Nesse caso há uma interferência negativa no sabor e aroma do café após a torração (PINTO, 2002).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos ocorre possivelmente devido a sua capacidade em sequestrar radicais livres agindo como agentes redutores ou quelantes de metais de transição. Eles podem atuar na etapa de iniciação ou na propagação do processo oxidativo (ARAÚJO, 2011).

Os compostos fenólicos são o principal substrato da PPO e encontram-se compartimentalizados em células intactas. Quando ocorrem danos aos tecidos promovidos por injúrias, a enzima e o substrato interagem causando as reações indesejáveis comprometendo a qualidade (BARBOSA, 2002).

1.1.2. Os Flavonóides

São os responsáveis pelas cores de plantas e frutos, contribuindo para a qualidade sensorial dos alimentos e bebidas (HARBORNE e WILLIAMS, 2000). Os flavonoides são constituídos por um número alargado de famílias de compostos como os flavonóis, flavonas, flavanóis, flavanonas, antocianidinas e isoflavonoides (RATNAM *et al.*, 2006). Estes compostos estão mesmo entre as moléculas com maior atividade antioxidante (RICE-EVANS *et al.*, 1997; ROBARDS *et al.*, 1999).

Estudos clínicos e epidemiológicos têm discutido a importância de substâncias fenólicas (flavonoides e ácidos fenólicos), encontradas em alimentos de origem vegetal, na prevenção de doenças cardiovasculares (HU, 2002, 2003). Segundo Vasconcelos *et al.*, os flavonoides constituem o maior grupo de compostos fenólicos existentes na natureza e estão amplamente distribuídos nos vegetais. A ingestão de flavonoides pela população brasileira é de 60 a 106mg/dia, quantidade obtida principalmente dos vegetais, tomate, alface e laranja, muito embora o café pertença ao grupo de alimentos com maior conteúdo de antioxidantes (ARABBI *et al.*, 2004 e PIETTA, 2000). Têm sido investigados no tratamento da osteoporose. Evidências indicam que os flavonóides se ligam a receptores β do estrogênio, estimulando *in vitro* a síntese protéica de células osteoplásticas (MOREIRA, 2004).

Os flavonóides pertencem ao grupo dos compostos fenólicos e são metabólitos secundários sintetizados pelas plantas. Possui funções de pigmentação em frutas, flores, sementes e folhas, estão envolvidos em muitos aspectos do crescimento e desenvolvimento de vegetais, na resistência a patógenos e na proteção a radiação ultravioleta (HUBER *et al.*, 2008).

Huber *et al.* (2008) citam que os flavonóides tem sua formação baseada na combinação de derivados sintetizados a partir da fenilalanina e ácido acético. Sua estrutura é composta de dois anéis fenólicos e um anel que pode ser pirano heterocíclico (como catequina e antocianidinas) ou pirona que contém um grupo carbonila na posição C-4 do anel (como flavonas, isoflavonas e flavanonas) (Figuras 2 e 3).

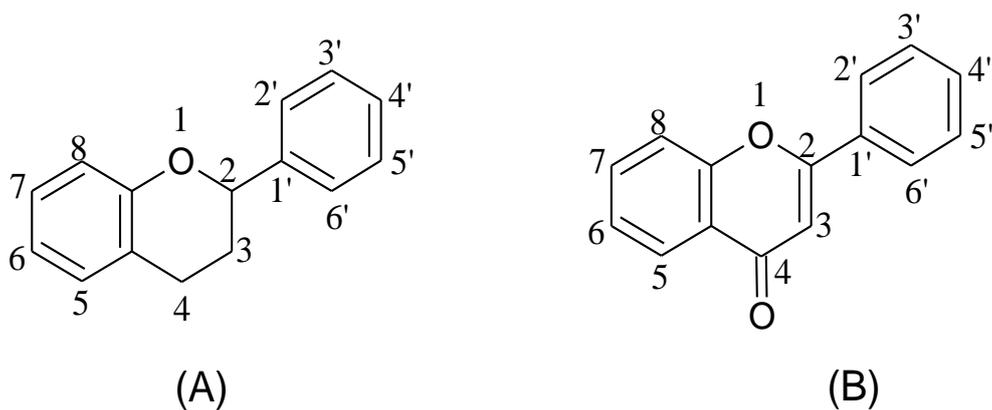
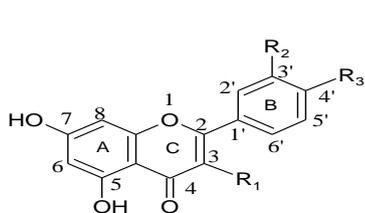


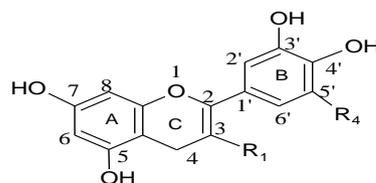
Figura 2 – (A) Estrutura básica dos flavonóides e (B) Estrutura básica dos flavonóides com grupo carbonila no C-4. Fonte: Huber et al. (2008).

A informação sobre a composição de flavonóides e flavonas em alimentos é ainda insuficiente a nível mundial sendo que essa carência é maior no Brasil. Os chás preto e verde e erva mate são muito ricos em quercetina, entre as frutas, pitanga e caju são as melhores fontes contendo quercetina, Kaempferol e miricetina. As quantidades de flavonóides encontradas nos alimentos apesar de determinadas geneticamente, podem também ser influenciadas pela estação do ano, clima, composição do solo, estágio de maturação, processamento e estocagem (HUBER et al., 2008).

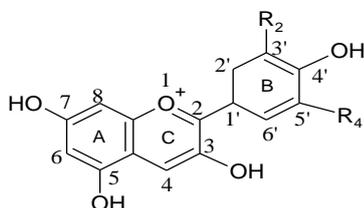


Flavonóis			
	R ₁	R ₂	R ₃
Quercitina	OH	OH	OH
Kaempferol	OH	H	OH

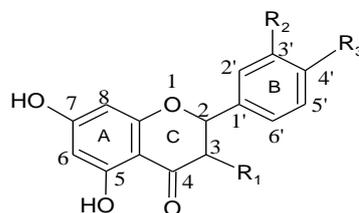
Flavonas			
Luteonina	H	OH	OH
Apigenina	H	H	OH



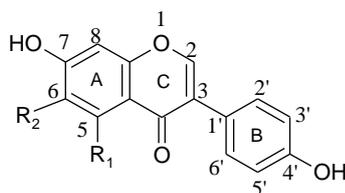
Flavonóis		
	R ₃	R ₄
Catequina	OH	H
Epicatequina	OH	H
EGC	OH	OH
ECG	galato	H
EGCG	galato	H



Antocianidinas		
	R ₂	R ₄
Cianidina	OH	H
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃
Pelargonidina	H	H



Flavanonas			
	R ₁	R ₂	R ₃
Taxifolina	OH	OH	OH
Naringenima	H	H	OH



Isoflavonas		
	R ₁	R ₂
Daidzeína	H	H
Gliciteína	H	OCH ₃
Genisteína	OH	H

Figura 3 – Principais classes dos flavonóides. Fonte: Huber et al. (2008).

1.1.3. Sólidos Solúveis (Açúcares/Lipídeos)

Segundo Lopes (2000) o teor de sólidos solúveis totais (SST) são de grande relevância para serem repassadas ao setor industrial e aos trabalhos de melhoramento genético. Diferentes espécies e cultivares apresentam variação no teor de SST. O café robusta mostra valores entre 26,1% e 30,6% enquanto que o arábica 23,9 a 27,3%, no geral sendo a diferença entre as espécies de 2,0%.

Em relação aos cultivares, Lopes (2000) diz que o Catuí possui valores de 30,7 e 29,6% para grãos verde e cereja respectivamente, enquanto que a cultivar Mundo Novo tem os teores 32,7 e 30,4% na mesma ordem.

Fernandes et al. (2001) dizem que o café arábica apresenta melhor qualidade originando uma bebida de maior valor comercial que o robusta, mas este último também apresenta funcionalidade na indústria já que é muito usado nas misturas ou *blends* e na fabricação de café solúvel. Seu uso com estes fins são favorecidos pelo fato de apresentar preço mais reduzido e por sua maior concentração de sólidos solúveis, o que é muito interessante para o rendimento industrial.

O grau de torração dos grãos de café também influencia no teor de SST. As células dos grãos sendo rompidas aumentam a velocidade da extração e o rendimento dos componentes. Torrações mais severas conseguem aumentar a quantidade de SST em até 1%, pois ocorre solubilização de celulose, carboidratos e desnaturação de proteínas. Em temperaturas menores que a da pirólise, acontece desnaturação de proteínas do grão cru. Durante a fase de torração há hidrólise das ligações peptídicas das moléculas protéicas com liberação de carbonilas e aminas. É liberado em grande quantidade ácido sulfídrico sendo que dificilmente este permanece no grão após torrado (PINTO, 2002).

Lopes et al. (2000) afirmam que maior quantidade de SST é desejada tanto do ponto de vista do rendimento industrial quanto pela sua contribuição positiva para assegurar o corpo da bebida.

Fernandes et al. (2001) avaliaram os SST em grãos de café robusta, arábica e um *blend* contendo 70% de café arábica e 30% de café robusta. Os resultados obtidos confirmaram o que sabe onde os grãos de café robusta apresentaram 31,39% de SST e o café arábica o menor valor que foi de 28,17%. O *blend* preparado apresentou teor de 27,49%.

1.1.4. Acidez Titulável e pH

Sabe-se que a acidez percebida no café é um atributo importante para a análise sensorial do produto e sua intensidade é influenciada por diversos fatores como condições climáticas durante secagem e colheita, local de origem, tipo de processamento e estágio de maturação (ABREU &

SIQUEIRA, 2006).

De acordo com Barbosa (2002) e Lopes (2000), a acidez é uma fator importante na formação e nas propriedades do sabor em alimentos e bebidas. No caso do café, a acidez aparente (pH), é relevante por ser perceptível ao sabor. De acordo com os provadores tradicionais de café, a acidez desejável pode vir a ser confundida com azedume (que é indesejável) por leigos sendo que este indica que ocorreram falhas no processamento. O valor do pH é um indício da possibilidade de que mudanças possam ter acontecido com os frutos de café como fermentações indesejáveis consequentes de erros no manejo pré e pós-colheita.

Fernandes et al. (2001) dizem que variações no pH com a torração possui grande relevância devido a sua interferência na aceitação do produto pelo consumidor e indicam como ideal o pH entre 4,95 e 5,20 tornando a bebida palatável sem excesso de amargor ou acidez.

Alguns dos ácidos não voláteis que fazem parte da fração ácida do grão de café são o oxálico, málico, cítrico, tartárico e o pirúvico e alguns dos ácidos voláteis são o butírico, propiônico, valérico e acético. Estes ácidos são originados de diversas vias bioquímicas e da fermentação dos açúcares existentes na polpa e mucilagem dos frutos. Os ácidos não voláteis apesar de presentes em pequena quantidade, conferem ao café o sabor ácido desejável conhecido como "acidity" em cafés "Gourmet" (PINTO, 2002).

Segundo Pinto (2002), variações na acidez dos grãos indicam que existe uma relação inversa entre acidez e a qualidade. Fatores como condições climáticas durante a colheita e secagem, o local de origem, o tipo de processamento e o estágio de maturação dos frutos exercem influência na intensidade da acidez da bebida.

Os ácidos encontrados no café são fundamentais para suas características sensoriais. Em torno de 54 ácidos estão presentes no café e destes, 15 são voláteis sendo responsáveis pelo aroma de café torrado. Os ácidos cítrico e málico são reduzidos durante a torração e ocorre um aumento de outros, principalmente voláteis. O teor de ácidos é dependente do grau de torra. Por exemplo, em uma torração média a quantidade de ácido acético é máxima, mas uma torra mais severa faz com que se volatilize. No grão cru os ácidos alifáticos como acético, butírico, cítrico, málico, quínico e tartárico são reduzidos à medida que aumenta o grau de torração. Já os ácidos pirúvico e láctico são independentes da torra (PINTO, 2002).

Variações na acidez dos grãos de café foram investigadas por Myia et al. (1973/74), que observaram haver uma relação inversa entre os teores de acidez e a qualidade dos grãos, o que foi posteriormente confirmado por diversos autores (ABREU et al., 1996; CARVALHO et al., 1994; PEREIRA, 1997).

1.1.5. Cor pelo sistema L* a* b*

Entre as técnicas para monitorar o grau de torra de café são empregados medida de cor, tempo e temperatura de processo, perda de peso dos grãos (%PP) e mudanças químicas em componentes. Para produtos comerciais, cada indústria possui um padrão de processamento. Fernandes et al. (2001) descreve que o consumidor brasileiro prefere que o café seja torrado até atingir uma coloração marrom escuro, mas encontram-se no mercado cafés torrados e moídos com diferentes denominações (tradicional, forte e extra-forte). As normas de qualidade preveem o uso dos termos tradicional, superior e gourmet (para qualidade) e clara, media e escura (para torra) (ABIC, 2005).

A coordenada de cromaticidade L* que representa quanto mais clara ou mais escura é a amostra, com valores variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca), a coordenada de cromaticidade a* pode assumir valores de -80 (verde) a +100 (vermelho) e a coordenada de cromaticidade b* pode variar de -50 (azul) a +70 (amarelo).

Moura et al. (2007a) afirma que o valor de L* para o café arábica puro é significativamente menor que o valor de L* do café robusta puro. Os blends apresentam valores intermediários, sendo que o aumento da porcentagem de robusta no blend leva ao aumento de L*, ou seja, ao clareamento da amostra. Os valores de b* observados aumentaram com o aumento da porcentagem de café robusta no blend. Já a coordenada a* não apresentou valores significativamente diferentes com a adição de robusta.

Campanha et al. (2010) e Dias (2005), estudando cafés arábica e conilon (puros e misturas) em diferentes graus de torra, observaram que os valores de L* diminuíram com o aumento do grau de torra, apresentando faixas características que variaram entre 28 e 40 para a torra clara e para as torras média e escura estes valores estiveram na faixa de 16 a 30 e 13 a 21, respectivamente, em amostras puras.

Dias (2005) descreveu ainda que, comparando-se amostras no mesmo grau de torra, as com maiores teores de conilon mostram-se mais amareladas que as de arábica. Os blends (10 a 50% de conilon) apresentaram valores intermediários, sendo que o aumento da porcentagem de conilon no blend elevou L*, clareando a amostra.

1.1.6. Análise das Componentes Principais (PCA)

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as

informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes é feita, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja, baseada em critérios que são mais subjetivos que objetivos.

A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da Análise de Componentes Principais (NETO, 1998)

A Análise das Componentes Principais é uma técnica de estatística multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores, ou componentes principais (RIBEIRO, 2001)

A PCA consiste na aproximação de uma tabela de dados, uma matriz \mathbf{X} , em termos da soma de várias matrizes \mathbf{M}_i , que não podem mais ser expandidas. As matrizes \mathbf{M}_i constituem as chamadas Componentes Principais (CP) e são formadas pelo produto de dois vetores, \mathbf{t} (os escores) e \mathbf{p} (os pesos):

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \cdot \mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_a \cdot \mathbf{p}_a^T$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T$$

Em que \mathbf{T} é a matriz dos escores, \mathbf{P} a matriz dos pesos e \mathbf{P}^T a transposta de \mathbf{P} . Uma representação gráfica dessas matrizes é mostrada na Figura 7.

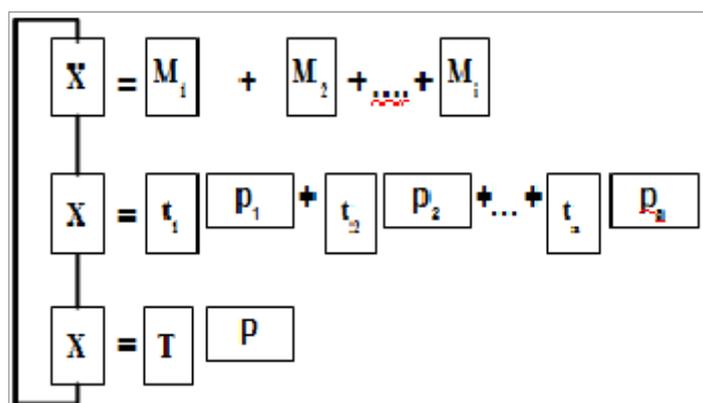


Figura 4: Representação gráfica das matrizes na análise das componentes principais.

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas em \mathbf{X} , ou seja, o número de variáveis originais. No novo modelo, a dimensionalidade é descrita pelo número de matrizes \mathbf{M}_i necessárias para descrever \mathbf{X} , o que corresponde ao número de colunas em \mathbf{T} , ou linhas em \mathbf{P} . Assim, se for possível descrever uma matriz \mathbf{X} que tenha muitas variáveis por um número

pequeno dessas matrizes M_i , haverá decréscimo de dimensionalidade, sem perda de informação (MAYRINK, 1999).

Em outras palavras, a análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados, ou seja, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância. A componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2 que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante. Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação. O gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional (NETO, 1998).

A análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico. Portanto, a tarefa do químico que trabalha com estatística multivariada, consiste em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (NETO, 1998).

Na prática a PCA é usada para agrupar amostras que apresentam similaridade em sua constituição, ou seja, realiza-se uma classificação não supervisionada.

1.1.7. Análise Hierárquica por Agrupamento

A Análise Hierárquica por Agrupamento (AHA) baseia-se em encontrar similaridade em um amplo conjunto de dados. Dividindo o conjunto de dados. Dividindo o conjunto de dados em números de grupos predeterminados pelo usuário. O método de agrupamento hierárquico produz uma hierarquia de *clusters* (aglomerados) de pequenos grupos de itens muito semelhantes aos grandes aglomerados, que incluem mais itens diferentes. A partir do método de agrupamentos hierárquicos normalmente são produzidos gráficos conhecidos como dendrograma (ou árvore) que mostra esta estrutura de agrupamento hierárquico (HOLLAND, 2006).

Outro método conhecido é o Particional, que por sua vez divide-se em: *K-means*, *Fuzzy c-*

means, *QT*, *Spectral*. O método ao qual será usado depende de fatores como, número de casos e tipos de variáveis.

Para agrupamento hierárquico, é escolhida uma estatística que quantifica quão distantes (ou similar) casos, dois são. Em seguida, é selecionado um método para formar os grupos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo e Coleta das Amostras

Inicialmente, classificou-se os cafés quanto ao nome comercial, cidade onde foi comprado, cidade onde foi produzido (quando continha a informação no rótulo) e se possuía ou não algum selo de qualidade, onde os dados encontram-se presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras analisadas e suas origens.

MARCA	SIMBOLOGIA	CIDADE ONDE FOI COMPRADO /ESTADO	CIDADE ONDE FOI PRODUZIDO /ESTADO	SELO QUALIDADE
CABOCLO	CBL	RIBEIRÃO PRETO/SP	---	---
UTAM	UTM	RIBEIRÃO PRETO/SP	RIBEIRÃO PRETO/SP	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
QUALITÁ	QLT	RIBEIRÃO PRETO/SP	ARAÇARIGUAMA /SP	ABIC (pureza)
PILÃO	PIL	RIBEIRÃO PRETO/SP	JUNDIAÍ/SP	---
RIBEIRÃO	RIB	RIBEIRÃO PRETO/SP	PIUMHI/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade) Torrção Média
CAFÉ DO PONTO	DPT	RIBEIRÃO PRETO/SP	JUNDIAÍ/SP	---
FORT	FRT	VALE DO AÇO/MG	SANTA LUZIA/MG	QUALIDADE NA XÍCARA-TORRÇÃO ESCURA
FINO GRÃO	FGR	VALE DO AÇO/MG	SANTA LUZIA/MG	QUALIDADE NA XÍCARA-TORRÇÃO MÉDIA
DO PRATA	DPR	VALE DO AÇO/MG	SÃO DOMINGOS DO PRATA/MG	---

FLOR DAS GERAIS	FLG	VALE DO AÇO/MG	CARMO DA CACHOEIRA/MG	ABIC (pureza)
EVOLUTTO	EVT	VALE DO AÇO/MG	GUAXUPÉ/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
DA FAZENDA	DFZ	VALE DO AÇO/MG	SÃO DOMINGOS DO PRATA/MG	ABIC (pureza)
RIO DOCE	RDC	VALE DO AÇO/MG	GUAXUPÉ/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
FORTE D+ (BARÃO)	FTD	VALE DO AÇO/MG	PIUMHI/MG	ABIC (pureza)
TRÊS CORAÇÕES	TRC	DIAMANTINA /MG	SANTA LUZIA/MG	QUALIDADE NA XÍCARA (torração média)
JEQUITINHONHA	JQT	DIAMANTINA /MG	CAPELINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade) Torração Média
LETÍCIA	LTC	DIAMANTINA /MG	SANTA LUZIA/MG	QUALIDADE NA XÍCARA (torração média)
ITAUÍ	ITA	DIAMANTINA /MG	PERDÕES/MG	ABIC (pureza)
CAPELINHA	CPL	DIAMANTINA /MG	CAPELINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade) Torração Escura
GEMA DE MINAS	GDM	DIAMANTINA /MG	CAPELINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
TAIOBEIRAS	TBR	ALMENARA/ MG	TAIOBEIRAS/MG	ABIC (pureza)
CAMPEIRO	CMP	ALMENARA/ MG	ALMENARA/MG	---
CASEIRO	CAS	ALMENARA/ MG	ALMENARA/MG	---
ORVALHO	ORV	ALMENARA/ MG	IPÊ RUBIM/MG	---
ARANÃS	ARN	ALMENARA/ MG	CAPELINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
COLONIAL	COL	ALMENARA/ MG	MATA VERDE/MG	ABIC (pureza)
MATA VERDE	MTV	ALMENARA/ MG	MATA VERDE/MG	---
PIOCA	PIO	NANUQUE/ MG	COLATINA/ES	ABIC (pureza)
3 DIVISAS	TDV	NANUQUE/ MG	NANUQUE/MG	---

2001	DMU	NANUQUE/ MG	NANUQUE/MG	---
MERIDIANO	MRD	NANUQUE/ MG	COLATINA/ES	ABIC (pureza)
MULATO	MLT	VIÇOSA/MG	PONTE NOVA/MG	---
PEDRA REDONDA	PDR	VIÇOSA/MG	ARAPONGA/MG	SAT (sem agrotóxico)
DA ROÇA	DRO	VIÇOSA/MG	CAJURI/MG	---
PONTUAL	PNT	VIÇOSA/MG	VIÇOSA/MG	ABIC (pureza)
MELITTA (À VÁCUO)	MEL	VIÇOSA/MG	---	ABIC (pureza) SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE MELITTA
BOM JESUS (À VÁCUO)	BJS	VIÇOSA/MG	ACARÉ/SP	ABIC (pureza) SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE MELITTA
CAFÉ ESPECIAL RANCHO SÃO GABRIEL	RSG	CARMO DE MINAS/MG	CARMO DE MINAS/MG	BRASIL SPECIALITY COFFE ASSOCIATION
UNIQUE CAFÉS	UNQ	CARMO DE MINAS/MG	CARMO DE MINAS/MG	IBD
BARÃO	BAR	DIVINÓPOLIS/ MG	PIUMHI/MG	ABIC (pureza)
DIVINÓPOLIS	DVN	DIVINÓPOLIS/ MG	SANTA LUZIA/MG	---
NACIONAL	NCL	DIVINÓPOLIS/ MG	CONTAGEM/MG	ABIC (pureza)
MURY	MUR	MACAÉ/RJ	---	ABIC (pureza)
DONALICE	DNL	MACAÉ/RJ	ERVÁLIA/MG	---
TOKO	TKO	MACAÉ/RJ	VARGINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
FAVORITO	FVT	MACAÉ/RJ	VOLTA REDONDA/RJ	ABIC (pureza)
MINASRIO	MNR	MACAÉ/RJ	VARGINHA/MG	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
CLASSE A	CLA	VITÓRIA/ES	MARILÂNDIA/ES	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
DO NONNO CARNIELLI	DNN	VITÓRIA/ES	VENDA NOVA DO IMIGRANTE/ES	CAFÉ DAS MONTANHAS DO ES

CAFUSO	CAF	VITÓRIA/ES	VIANA/ES	ABIC (pureza)
NÚMERO UM	NMU	VITÓRIA/ES	SERRA/ES	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
GLÓRIA	GLR	VITÓRIA/ES	RECIFES-VILA VELHA/ES	ABIC (pureza) ABIC (qualidade)
MELITTA REGIÕES BRASILEIRAS CERRADO	MEC	SÃO PAULO/SP	REGIÃO DO CERRADO/MG	ABIC (pureza) CAFÉS SUSTENTÁVEIS DO BRASIL
BOM PREÇO À VÁCUO	BPR	SÃO PAULO/SP	BARUERI/SP	ABIC (pureza)
MOKA	MKA	SÃO PAULO/SP	JUNDIAÍ/SP	---
CAFÉ BRASILEIRO	BRA	SÃO PAULO/SP	ARAÇARIGUAMA /SP	ABIC (pureza)
CAFÉ PENGUINHA	PNG	FELICIO DO SANTOS / MG	ITAMARANDIBA/ MG	-----
CAFÉ SERRA LIMA	SRL	FELICIO DO SANTOS/ MG	CAPELINHA/MG	ABIC (pureza)

2.2. Sólidos Solúveis Totais

A determinação dos Sólidos Solúveis foi realizada de acordo com a metodologia da AOAC (2005) com o uso de um Refratômetro “r² mini Hendheld Refractometer” da Reichert portátil e eletrônico e os resultados expressos em °Brix e em leitura corrigida para g/100g de amostra.

O extrato foi preparado a partir de 2,00 g da amostra e diluído em 50 mL de água destilada, posteriormente filtrada em papel de filtro.

O cálculo para a leitura corrigida foi feito multiplicando a leitura do refratômetro em °Brix por 25, pois o volume final foi 25 vezes maior que a massa inicial pesada (2,00 g café – 50 mL água).

2.3. pH

A leitura de pH foi obtida no aparelho pHmetro digital de acordo com a metodologia sugerida pela AOAC (2005) utilizando o mesmo filtrado preparado para as análises de Sólidos Solúveis.

2.4. Acidez Total Titulável

O teor de Acidez Total Titulável foi quantificado de acordo com AOAC (2005). Tomou-se uma amostra de 1,0 mL do mesmo extrato utilizado nas análises de pH e SST em um erlenmeyer e adicionou-se 30 mL de água destilada, procedeu-se a titulação com NaOH 0,01 mol.L⁻¹ até viragem da cor usando fenolftaleína como indicador. A Acidez Titulável foi expressa com volume de solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ por 100 g de amostra (mL%). Os cálculos levaram em consideração o peso das amostras utilizadas, o volume gasto de NaOH, o fator de correção para a solução de NaOH e a correção de concentração do NaOH de 1 mol.L⁻¹ para 0,01 mol.L⁻¹.

2.5. Compostos Fenólicos

Determinou-se fenólicos totais em amostras de aproximadamente 0,5 g pelo Método Folin-Denis conforme descrito pela AOAC (2005). Os extratos foram obtidos utilizando como solvente metanol 80% em fervura em chapa aquecedora e depois filtrados em papel filtro. Completou-se o volume com água destilada para 10 mL.

Amostras de 20 e 10 µL (dependendo da concentração da amostra, para que não extrapolasse a curva padrão) dos extratos foram acrescidas de 0,5 mL de Folin-Denis e 1,0mL de carbonato de sódio, completou-se o volume com água destilada para 10 mL. Após repouso de 30 minutos ao abrigo da luz, procedeu-se as leituras em espectrofotômetro a 760 nm. A curva analítica foi obtida utilizando solução de ácido tânico 0,1004 g/L com alíquotas de 0,0 mL a 0,7 mL. Os resultados foram expressos em g de ácido tânico/100 g de café.

2.6. Flavonóides Totais

O teor de flavonoides foi determinado por leitura em espectrofotômetro a 510 nm. O mesmo extrato utilizado nas análises de fenólicos totais foi utilizado para as análises de flavonoides totais. Amostras de 0,2 mL do extrato foram acrescidas de 4,0 mL de água destilada, 0,3 mL de nitrito de sódio 5% (NaNO₂), 0,3 mL de cloreto de alumínio 10% (AlCl₃) e 2,0 mL de NaOH 1 mol/L, sendo o volume completado para 10 mL com água destilada. Após repouso por 10 min foi realizada a leitura. A quantificação foi realizada com o auxílio da curva analítica de pirocatequina e os resultados expressos em g de pirocatequina/100g de amostra de acordo com Marinova et al. (2005).

2.7. Análise da Cor

A determinação dos parâmetros para análise de cor das diferentes marcas dos pós de café foram feitas usando um colorímetro (Minolta, modelo CR400, Konica Minolta Sensing, Inc., Japão) com a determinação no modo CIE $L^*a^*b^*$.

A coordenada L^* representa quanto mais clara ou mais escura é a amostra, com valores variando de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca). A coordenada de cromaticidade a^* pode assumir valores de -80 (verde) a $+100$ (vermelho) e a coordenada de cromaticidade b^* pode variar de -50 (azul) a $+70$ (amarelo). (MINOLTA, 1998):

2.8. Análise estatística

Estes dados foram processados pelos programas quimiométricos contidos no pacote “PLS_Toolbox”, que operam no ambiente MATLAB[®]. Os dados obtidos das análises citadas acima foram dispostos em uma matriz 58×9 em que, as amostras foram dispostas em linhas na matriz e as variáveis (parâmetros físico-químicos) foram dispostas nas colunas. A matriz então foi submetida à Análise das Componentes Principais (ACP) e à Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das cinquenta e oito marcas analisadas 22,4% apresentaram o selo de qualidade ABIC, e 58,6% apresentaram o selo de pureza ABIC. O objetivo da ABIC ao criar o selo de pureza é o monitoramento contínuo das marcas, a fim de inibir a ação de empresas que adulteram seus produtos. Já o selo de qualidade ABIC tem como meta criar três categorias de produtos a partir de níveis de qualidade, Tradicional, Superior e Gourmet, com o objetivo de agregar valor e ampliar o consumo a partir da melhoria contínua dos cafés. O intuito é diferenciar os produtos em qualidade e preço. A partir da certificação, a indústria é autorizada a estampar na embalagem o Símbolo de Qualidade de sua respectiva categoria e o Perfil do Sabor, que informa ao consumidor o tipo de café, bebida e torração.

3.1. Cor

Observa-se na Tabela 2, que parâmetro de cor L^* situou-se na faixa de 35,99 a 25,16 (média das leituras feitas em duplicata) (Tabela 2). É possível correlacionar o valor L^* com o grau de torra dos grãos de café, sendo que quanto menor o valor, maior é o grau de torra. Martins (2008)

observou valores de 27,97 para a torra clara, de 18,97 para a média e 12,74 para a escura em grãos arábica, bem como valores de 28,84 para a torra clara, de 18,67 para a média e de 14,53 para a escura em grãos conilon. Campanha, Dias e Benassi (2010) e Dias (2005) indicaram faixas características de valores de L* para diferentes graus de torra, entre 28 e 40 para a torra clara e para as torras média e escura as faixas de 16 a 30 e 13 a 21, respectivamente, avaliando cafés arábica e conilon puros. Dessa forma, pode-se comparar os resultados observados com as afirmações feitas por Campanha, Dias e Benassi (2010) e Dias (2005), onde as marcas analisadas apresentaram apenas características de torra clara e média, apesar de algumas embalagens apresentarem em seus rótulos informações indicando “Torração escura”, a variação destes valores pode ter acontecido devido à maioria das marcas analisadas se tratarem de “blends” e não de amostras puras, como os autores acima citam. Dias descreveu ainda que, comparando-se amostras no mesmo grau de torra, as com maiores teores de conilon mostram-se mais amareladas que as de arábica. Moura *et al.*(2007a) observaram também menor valor de L* para o café arábica puro comparado ao conilon.

Tabela 2: Médias das leituras dos parâmetros L*, a* e b*.

SIMBOLOGIA	MÉDIA LEITURAS		
	L*	a*	b*
CBL	30,80 ± 0,2333	10,17 ± 0,1485	5,94 ± 0,5020
UTM	28,20 ± 0,2546	8,79 ± 0,1061	1,60 ± 0,2192
QLT	30,29 ± 0,0707	8,92 ± 0,0990	2,97 ± 0,1414
PIL	28,02 ± 0,1980	9,30 ± 0,0354	2,49 ± 0,2263
RIB	28,08 ± 0,2616	9,51 ± 0,1273	3,27 ± 0,2192
DPT	30,71 ± 0,4384	10,6 ± 0,2546	5,14 ± 0,0495
FRT	27,51 ± 0,0424	8,71 ± 0,0071	2,33 ± 0,0849
FGR	27,44 ± 0,0919	8,98 ± 0,0141	2,35 ± 0,0990
DPR	29,33 ± 0,0919	8,41 ± 0,1202	2,20 ± 0,2616
FLG	27,21 ± 0,5869	8,14 ± 0,2192	0,97 ± 0,3323
EVT	28,81 ± 0,1273	9,86 ± 0,0636	3,87 ± 0,0778
DFZ	28,38 ± 0,5869	8,72 ± 0,1909	3,24 ± 0,2828
RDC	28,63 ± 0,5586	9,50 ± 0,1909	3,37 ± 0,3111
FTD	30,55 ± 0,3536	10,85 ± 0,1697	7,83 ± 0,3323
TRC	27,95 ± 0,2828	8,64 ± 0,0849	1,91 ± 0,1131
JQT	27,06 ± 0,9051	8,66 ± 0,1556	1,19 ± 0,8697
LTC	28,07 ± 0,2970	7,88 ± 0,1697	0,63 ± 0,2192
ITA	28,62 ± 0,2687	9,50 ± 0,1768	1,99 ± 0,1485
CPL	28,12 ± 0,2475	9,37 ± 0,0990	3,13 ± 0,1414
GDM	29,09 ± 0,2475	9,57 ± 0,0849	3,24 ± 0,1768
TBR	25,53 ± 0,4031	8,33 ± 0,1202	0,08 ± 0,1131
CMP	35,99 ± 0,1414	9,47 ± 0,0141	10,42 ± 0,2192
CAS	30,47 ± 0,4455	8,34 ± 0,1626	5,93 ± 0,4738
ORV	28,97 ± 0,5657	8,37 ± 0,0566	0,98 ± 0,6859
ARN	27,65 ± 0,0849	8,57 ± 0,0141	0,95 ± 0,0707
COL	25,16 ± 0,0354	7,56 ± 0,0283	-1,01 ± 0,1556

MTV	27,59 ± 0,4384	8,48 ± 0,1273	1,13 ± 0,1131
PIO	29,24 ± 0,0990	9,56 ± 0,0283	4,14 ± 0,0990
TDV	28,59 ± 0,3889	7,83 ± 0,0141	0,91 ± 0,3818
DMU	28,20 ± 0,1485	9,04 ± 0,0424	3,72 ± 0,1485
MRD	29,39 ± 0,0212	10,71 ± 0,0071	5,86 ± 0,1485
MLT	27,41 ± 0,3536	8,06 ± 0,0778	-0,48 ± 0,1344
PDR	34,82 ± 0,0919	11,08 ± 0,0141	8,52 ± 0,0919
DRO	27,66 ± 0,3323	7,55 ± 0,0424	1,22 ± 0,1909
PNT	28,48 ± 0,1838	8,20 ± 0,0212	0,68 ± 0,0990
MEL	28,64 ± 0,1414	8,45 ± 0,0354	1,86 ± 0,1202
BJS	28,28 ± 0,0071	8,95 ± 0,0212	2,48 ± 0,0636
RSG	29,40 ± 0,2475	9,4 ± 0,0849	2,21 ± 0,1556
UNQ	32,29 ± 0,1556	9,77 ± 0,1131	3,45 ± 0,1344
BAR	29,61 ± 0,5869	10,36 ± 0,1838	5,15 ± 0,3677
DVN	27,30 ± 0,4455	8,31 ± 0,0919	1,22 ± 0,1344
NCL	33,77 ± 0,4101	10,82 ± 0,1273	9,22 ± 0,3536
MUR	28,94 ± 0,2333	7,28 ± 0,0141	1,42 ± 0,1061
DNL	28,58 ± 0,2121	8,44 ± 0,0141	3,19 ± 0,2970
TKO	28,02 ± 0,0707	9,66 ± 0,1131	3,35 ± 0,1768
FVT	29,55 ± 1,365	6,53 ± 0,3182	-2,04 ± 0,3960
MNR	27,72 ± 0,00	8,62 ± 0,0071	1,82 ± 0,1273
CLA	28,49 ± 0,3960	8,62 ± 0,1131	1,57 ± 0,1697
DNN	29,09 ± 0,6435	6,32 ± 0,1838	-1,87 ± 0,1838
CAF	29,22 ± 0,2333	8,65 ± 0,2404	2,48 ± 0,0919
NMU	28,24 ± 0,5445	9,86 ± 0,2333	3,72 ± 0,4596
GLR	29,53 ± 0,4455	10,12 ± 0,1061	4,62 ± 0,2192
MEC	27,77 ± 0,0141	9,85 ± 0,0424	2,67 ± 0,0707
BPR	28,77 ± 0,0212	9,67 ± 0,0495	3,54 ± 0,1980
MKA	29,06 ± 0,0141	9,78 ± 0,0283	4,54 ± 0,1909
BRA	29,29 ± 0,6576	9,66 ± 0,0990	4,67 ± 0,1697
PNG	28,21 ± 0,3748	8,72 ± 0,1485	1,09 ± 0,1344
SRL	26,87 ± 0,0071	8,59 ± 0,0283	1,81 ± 0,0849

3.2. pH

O pH das diferentes marcas de café variou de 2,26 a 6,67 (Tabela 3). Moura *et al.* (2007a) observaram em grãos torrados de café da espécie arábica que quanto maior o grau de torra, maior era o pH. Em estudo posterior Moura *et al.* (2007b) relataram que quanto maior o percentual de conilon no blend, maior o pH. Dos valores encontrados, apenas 10,3% estão dentro das faixas citadas pela OIC (1992), de 5,31 a 5,63 para amostras de cafés comerciáveis, e aos verificados por Lopes (2000), de 5,15 a 5,56 em diferentes cultivares de café arábica, apenas uma marca está abaixo destas médias, e o restante se encontra acima destes valores.

As variações do pH com a torração podem ser de muita importância na aceitação do produto pelo consumidor e indicam que o pH ideal deve estar entre 4,95 a 5,20, tornando o café palatável,

sem excesso de amargor ou acidez. Apesar de apenas uma marca ter valor inferior aos citados pela Literatura, este valor de 2,26 encontra-se muito abaixo da faixa de pH ideal que torna o café palatável. Não se sabe explicar o motivo deste valor tão baixo de pH para esta amostra, pois se considerado o grau de torra, a marca em questão não possui o menor valor da coordenada L* como sugere a literatura.

Tabela 3: Valores das leituras de pH em aparelho pHmetro.

SIMBOLOGIA	pH
CBL	5,92
UTM	5,98
QLT	5,98
PIL	5,59
RIB	6,06
DPT	5,26
FRT	5,95
FGR	5,76
DPR	5,23
FLG	6,52
EVT	6,17
DFZ	6,11
RDC	6,20
FTD	5,75
TRC	5,76
JQT	6,44
LTC	5,80
ITA	6,01
CPL	5,83
GDM	5,90
TBR	6,29
CMP	6,54
CAS	6,67
ORV	2,26
ARN	5,84
COL	6,31
MTV	6,08
PIO	6,14
TDV	6,36
DMU	6,29
MRD	5,97
MLT	5,96
PDR	5,63
DRO	6,55
PNT	6,44
MEL	5,96
BJS	5,94
RSG	5,72

UNQ	5,44
BAR	6,05
DVN	6,06
NCL	6,10
MUR	6,38
DNL	6,32
TKO	6,07
FVT	6,00
MNR	6,42
CLA	5,69
DNN	6,42
CAF	5,83
NMU	5,64
GLR	5,72
MEC	5,68
BPR	6,00
MKA	5,86
BRA	5,88
PNG	6,20
SRL	6,41

3.3. Acidez Total Titulável

A acidez titulável variou de $9,75 \pm 0,784$ a $22,51 \pm 1,116$ mL NaOH 0,01 M/ 100 g. Dados da literatura indicam que o aumento do percentual do café conilon no *blend* tende a diminuir a acidez do café (CLARKE, 1986; MENDES, 1999; MOURA *et al.*, 2007b). Sabe-se que o incremento na acidez com a torração se deve à formação de ácidos; no entanto, a severidade da torração diminui a acidez da bebida por destruir ácidos clorogênicos que se encontram ligados à matriz do grão (NAKABAYASHI, 1978). A quantidade de ácidos carboxílicos do café torrado depende da variedade e espécie de café, que decresce com a torração e também com métodos aplicados. A torração aumenta os ácidos voláteis, principalmente com degradação dos carboidratos. A concentração dos ácidos voláteis chega ao máximo com a torração média e decresce com o aumento da torração, devido a sua volatilização (CLIFFORD, 1975).

Tabela 4: Valores das médias das concentrações (v/m)%.

SIMBOLOGIA	MÉDIA CONC. (v/m)%
CBL	$15,93 \pm 1,648$
UTM	$15,22 \pm 2,333$
QLT	$17,49 \pm 0,128$
PIL	$17,93 \pm 0,668$

RIB	16,94 ± 0,938
DPT	16,96 ± 2,525
FRT	18,04 ± 0,747
FGR	14,99 ± 1,022
DPR	13,85 ± 0,177
FLG	13,16 ± 0,826
EVT	15,30 ± 0,974
DFZ	15,55 ± 0,737
RDC	15,14 ± 1,136
FTD	16,02 ± 2,147
TRC	15,84 ± 1,755
JQT	11,68 ± 1,312
LTC	16,03 ± 0,639
ITA	16,95 ± 1,409
CPL	14,36 ± 1,693
GDM	17,31 ± 1,994
TBR	14,77 ± 0,852
CMP	11,79 ± 1,807
CAS	9,75 ± 0,784
ORV	13,13 ± 1,057
ARN	14,32 ± 1,527
COL	12,18 ± 0,285
MTV	12,26 ± 0,245
PIO	18,92 ± 1,603
TDV	11,71 ± 1,058
DMU	10,14 ± 0,972
MRD	20,47 ± 2,486
MLT	12,88 ± 0,775
PDR	15,22 ± 0,446
DRO	10,59 ± 1,981
PNT	12,96 ± 0,966
MEL	18,20 ± 0,544
BJS	20,00 ± 1,106
RSG	17,48 ± 0,964
UNQ	18,23 ± 2,273
BAR	17,03 ± 0,357
DVN	14,43 ± 0,680
NCL	17,07 ± 0,811
MUR	11,42 ± 1,004
DNL	14,96 ± 0,901
TKO	14,49 ± 1,310
FVT	14,75 ± 1,159
MNR	12,28 ± 0,050
CLA	16,08 ± 0,219
DNN	14,13 ± 1,377
CAF	14,83 ± 1,308
NMU	13,77 ± 0,617
GLR	12,45 ± 2,280

MEC	22,51 ± 1,116
BPR	14,18 ± 0,254
MKA	19,51 ± 0,235
BRA	16,32 ± 0,262
PNG	10,33 ± 0,426
SRL	11,23 ± 0,997

3.4. Sólidos Solúveis

Verificou-se variação de aproximadamente 18% no conteúdo de sólidos solúveis totais, de 22,50 a 40,00 g/100 g, que pode ser explicada pela possível diferença de composição dos blends e graus de torra. Apenas três marcas apresentaram teor de sólidos solúveis abaixo das normas em vigor, o restante das amostras estão de acordo com as normas em vigor que estipulam teor mínimo de 25% de extrato aquoso ou de sólidos solúveis para cafés torrados e moídos (SÃO PAULO, 2007a; 2007b; 2010). Licciardi et al. (2005) constataram variações superiores a 13% em cafés torrados e moídos de diferentes marcas comerciais brasileiras. Quanto maior o percentual de conilon no blend, maior era o teor de sólidos solúveis, conforme verificado por Moura et al. (2007a). As diminuições no teor de sólidos solúveis foram relatadas por Sabbagh et al. (1976) como consequência da perda de ácidos orgânicos e da volatilização de alguns compostos no processo pirolítico de torração.

Tabela 5: Conteúdo de Sólidos Solúveis (g.100g⁻¹)

SIMBOLOGIA	LEITURA ° BRIX	LEITURA CORRIGIDA
CBL	1,2	30,0
UTM	1,2	30,0
QLT	1,0	25,0
PIL	1,2	30,0
RIB	1,1	27,5
DPT	1,3	32,5
FRT	1,3	32,5
FGR	1,1	27,5
DPR	1,0	25,0
FLG	1,2	30,0
EVT	1,2	30,0
DFZ	1,0	25,0
RDC	1,1	27,5
FTD	1,0	25,0
TRC	1,2	30,0
JQT	1,2	30,0
LTC	1,3	32,5
ITA	1,1	27,5

CPL	1,0	25,0
GDM	1,2	30,0
TBR	1,1	27,5
CMP	1,5	37,5
CAS	1,5	37,5
ORV	1,3	32,5
ARN	1,0	25,0
COL	1,0	25,0
MTV	1,6	40,0
PIO	1,1	27,5
TDV	1,2	30,0
DMU	1,3	32,5
MRD	1,1	27,5
MLT	1,1	27,5
PDR	0,9	22,5
DRO	0,9	22,5
PNT	0,9	22,5
MEL	1,2	30,0
BJS	1,2	30,0
RSG	1,0	25,0
UNQ	1,0	25,0
BAR	1,1	27,5
DVN	1,1	27,5
NCL	1,4	35,0
MUR	1,5	37,5
DNL	1,0	25,0
TKO	1,0	25,0
FVT	1,3	32,5
MNR	1,1	27,5
CLA	1,1	27,5
DNN	1,0	25,0
CAF	1,0	25,0
NMU	1,0	25,0
GLR	1,1	27,5
MEC	1,2	30,0
BPR	1,2	30,0
MKA	1,2	30,0
BRA	1,5	37,5
PNG	1,0	25,0
SRL	1,1	27,5

3.5. Compostos Fenólicos

O maior teor de compostos fenólicos, g em equivalente de ácido tânico/100 g amostra, observado foi de $5,8157 \pm 1,0329$ e o menor foi de $1,9182 \pm 0,3719$ (Tabela 6). Os fenólicos totais estão relacionados ao estágio de maturação dos frutos de café e diminui à medida que amadurece. Interferem na qualidade da bebida, pois causam adstringência quando está presente em altas

concentrações (DALMOLIN et al., 2007a). Pereira (1997) verificou aumento no teor de compostos fenólicos em grãos com maior presença de defeitos, sendo o mesmo comportamento observado por Carvalho *et al.* (1970) e Pimenta, Costa e Resende Chagas (2000).

Lopes (2000) ao avaliar esse parâmetro em grãos de café arábica cru de várias cultivares mostrou resultados entre 6,97 e 7,57%. O autor afirma que uma maior quantidade de grãos verdes tende a aumentar os valores de polifenóis o que resulta em bebidas mais adstringentes e conseqüentemente de menor qualidade. Esta afirmação é confirmada através de pesquisa realizada por Pimenta et al. (2001) onde foi avaliado o teor de fenólicos totais em grãos de café colhidos em diferentes épocas. Foram observados valores significativamente superiores para cafés na qual foram feitas colheitas antecipadas onde havia maior quantidade de frutos verdes. Na tentativa de associar o teor de polifenóis a qualidade da bebida de café podem ser citados os trabalhos de Pádua et al. (2001) e Pinto et al. (2002) que avaliaram as quantidades destes compostos em cafés previamente classificados por “prova de xícara”. Os autores chegaram à mesma conclusão de que as bebidas de melhor qualidade possuíam menores valores para fenólicos totais ao contrário das bebidas classificadas como de menor qualidade.

Barrios (2001) encontrou teores de fenólicos totais de grãos de café numa variação de 2,0 a 8,4%, mas não há valores estabelecidos que indiquem um produto de melhor ou pior qualidade. Isso acontece por existirem variações entre cultivares, estádios de maturação e diferenças entre as condições climáticas, entre locais e de um ano para outro.

A torração dos grãos de café tende provocar uma destruição progressiva nos valores de fenólicos totais e provavelmente a adstringência da bebida não depende somente da quantidade de polifenóis, mas do tipo e proporção dos ácidos clorogênicos presentes (PINTO, 2002). Durante a torra, os compostos fenólicos são intensamente degradados, originando pigmentos e componentes voláteis, com reduções em torno de 60% para os cafés arábica e conilon (TRUGO, MOREIRA e DE MARIA, 2000; MENEZES, 1994). Segundo Illy e Vianni (1996), o teor de polifenóis varia em função da temperatura de torração e com a variedade do café. Esse composto pode ainda indicar uma maior deterioração desses cafés com redução de sua qualidade.

Tabela 6: Teor de compostos fenólicos, g em equivalente de ácido tânico/100 g amostra

SIMBOLOGIA	TEOR (g.100g⁻¹)
CBL	5,01 ± 0,230
UTM	3,93 ± 0,091
QLT	3,79 ± 1,202
PIL	5,30 ± 0,417
RIB	4,17 ± 0,099
DPT	5,28 ± 0,223

FRT	5,13 ± 0,482
FGR	5,16 ± 0,388
DPR	4,77 ± 0,814
FLG	2,39 ± 0,373
EVT	5,14 ± 1,243
DFZ	4,43 ± 0,121
RDC	5,32 ± 0,143
FTD	4,68 ± 0,891
TRC	5,24 ± 0,106
JQT	3,05 ± 0,570
LTC	5,08 ± 0,659
ITA	2,57 ± 0,506
CPL	4,43 ± 0,551
GDM	4,43 ± 0,207
TBR	3,67 ± 0,340
CMP	2,60 ± 0,344
CAS	2,58 ± 1,202
ORV	3,05 ± 0,572
ARN	4,75 ± 0,685
COL	3,56 ± 0,599
MTV	4,18 ± 1,065
PIO	3,57 ± 0,458
TDV	1,92 ± 0,372
DMU	3,10 ± 0,294
MRD	5,60 ± 0,169
MLT	3,14 ± 0,418
PDR	2,34 ± 0,476
DRO	3,16 ± 0,362
PNT	3,06 ± 0,618
MEL	4,81 ± 0,372
BJS	4,54 ± 0,381
RSG	4,21 ± 0,497
UNQ	4,67 ± 0,457
BAR	4,78 ± 0,369
DVN	4,69 ± 0,558
NCL	5,24 ± 0,138
MUR	2,80 ± 0,547
DNL	3,96 ± 0,598
TKO	2,56 ± 0,200
FVT	2,64 ± 0,141
MNR	3,89 ± 0,090
CLA	3,69 ± 0,494
DNN	2,99 ± 0,146
CAF	4,63 ± 0,247
NMU	4,70 ± 1,262
GLR	4,64 ± 0,503
MEC	4,73 ± 0,307
BPR	5,82 ± 1,033
MKA	5,79 ± 0,703
BRA	5,17 ± 0,302

PNG	4,83 ± 0,951
SRL	3,35 ± 0,619

3.6. Flavonóides Totais

Não foi encontrado na literatura trabalhos quantificando o teor de flavonóides totais em café. De acordo com Huber et al. (2008) dados sobre a composição de flavonóides em alimentos são insuficientes devido a carência de pesquisa destes componentes no Brasil e a nível mundial. Os poucos estudos que existem indicam o chá preto, chá verde e erva mate como fontes ricas em flavonoides sendo os teores encontrados 0,42%, 0,48% e a.3% respectivamente.

O presente trabalho não encontrou diferença significativa entre as marcas analisadas, observou-se uma média de $0,504 \pm 0,029\%$ de flavonóides nas amostras de café torrado e moído como pode-se observar na Tabela 7.

Tabela 7: Teor de flavonóides totais, g em equivalente de pirocatequina/100 g amostra

SIMBOLOGIA	TEOR (g.100g ⁻¹)
CBL	0,739 ± 0,0667
UTM	0,459 ± 0,0115
QLT	0,568 ± 0,0108
PIL	0,664 ± 0,0415
RIB	0,407 ± 0,0154
DPT	0,741 ± 0,0235
FRT	0,554 ± 0,0463
FGR	0,642 ± 0,0259
DPR	0,520 ± 0,0137
FLG	0,306 ± 0,0034
EVT	0,591 ± 0,0545
DFZ	0,445 ± 0,0120
RDC	0,571 ± 0,0982
FTD	0,553 ± 0,0370
TRC	0,653 ± 0,0453
JQT	0,377 ± 0,0193
LTC	0,595 ± 0,0410
ITA	0,479 ± 0,0336
CPL	0,607 ± 0,0117
GDM	0,553 ± 0,0160
TBR	0,376 ± 0,0592
CMP	0,374 ± 0,0150
CAS	0,244 ± 0,0211
ORV	0,298 ± 0,0221
ARN	0,415 ± 0,0339
COL	0,363 ± 0,0161
MTV	0,386 ± 0,0289
PIO	0,470 ± 0,0244

TDV	0,353 ± 0,0057
DMU	0,290 ± 0,0027
MRD	0,507 ± 0,0453
MLT	0,427 ± 0,0402
PDR	0,608 ± 0,0054
DRO	0,347 ± 0,0305
PNT	0,385 ± 0,0248
MEL	0,712 ± 0,0910
BJS	0,606 ± 0,0117
RSG	0,554 ± 0,0096
UNQ	0,569 ± 0,0343
BAR	0,594 ± 0,0225
DVN	0,588 ± 0,0715
NCL	0,639 ± 0,0238
MUR	0,386 ± 0,0256
DNL	0,415 ± 0,0162
TKO	0,622 ± 0,0057
FVT	0,450 ± 0,0244
MNR	0,363 ± 0,0173
CLA	0,414 ± 0,0360
DNN	0,385 ± 0,0060
CAF	0,500 ± 0,0167
NMU	0,541 ± 0,0386
GLR	0,560 ± 0,0123
MEC	0,645 ± 0,0590
BPR	0,663 ± 0,0072
MKA	0,688 ± 0,0793
BRA	0,553 ± 0,0243
PNG	0,428 ± 0,0375
SRL	0,504 ± 0,0140

3.7. Aplicação de Estatística Multivariada

Na ACP, um total de 8 componentes principais foram capazes de explicar 100% da variância, ou seja, maior informação em relação a amostras dadas pelas variáveis estão acumuladas nas 2 primeiras componentes principais. Desta forma, a componente principal 1 (CP1) acumulou 40,96% da variância e a componente principal 2 (CP2) acumulou 21,02% da variância. Assim foi possível separar a partir dos escores positivos da CP2 (figura 4) as amostras CAS e CMP em um grupo (G1); as amostras PDR e NCL em outro grupo (G2) e as amostras DMU, MUR e TDV em outro grupo (G5). Já nos escores negativos da CP2 foi possível identificar a separação das amostras DNN, TBR e COL (G4). O grupo G3 sofre influência tanto dos escores negativos quanto dos positivos da CP2. Em relação a CP1, o agrupamento nos escores positivos se deu com a formação dos grupos G2 e G3. Já em relação aos escores negativos da CP1 os grupos formados foram G4 e G5. O grupo G1 sofre influência tanto dos escores negativos quanto dos positivos da CP1.

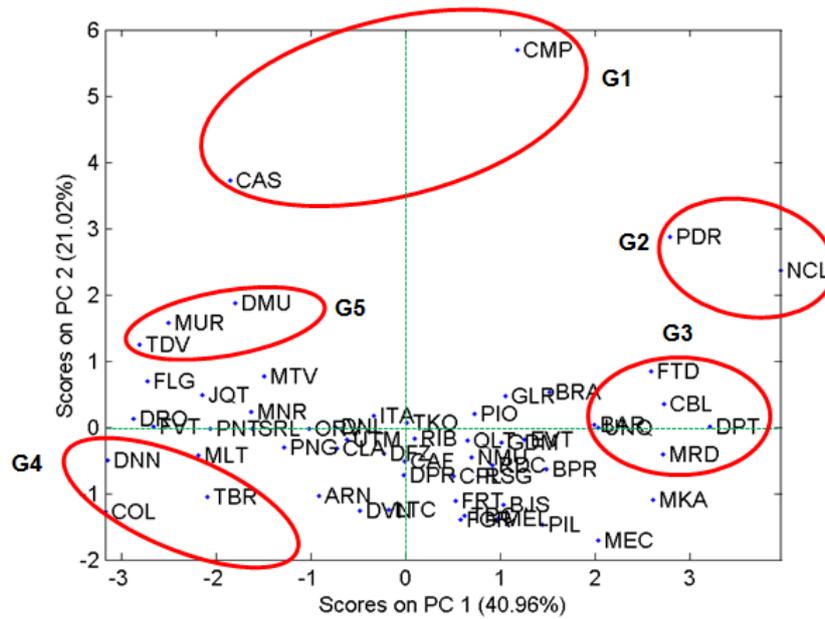


Figura 5 – Disposição dos escores das amostras analisadas em relação a CP1(40,96%) e CP2(21,02%).

A formação dos grupos se deve a influência as variáveis denotadas nos pesos, como mostra a Figura 5. Em que grupos formados pelos escores positivos da CP1 tem influência dos valores de L, b, a, SS, FL, AT e CF. Já os grupos com valores de escores negativos da CP1 sofrem influência de formação apenas pelo valor de pH. Já considerando a CP 2, para os escores positivos os valores de pH, SS, L, a, b são os que exercem influência para formação dos grupos nesta componente, nos escores negativos os grupos sofrem influência dos teores de AT, CF e FL.

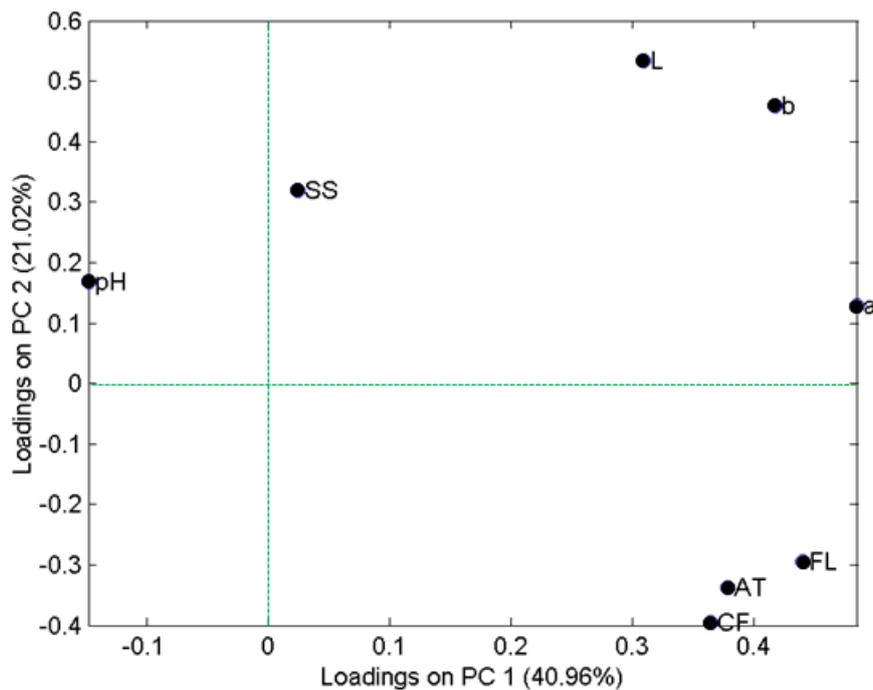


Figura 6 – Influência das variáveis denotando os pesos considerados na Análise das Componentes Principais (pH, Sólidos Solúveis, L*, a*, b*, Flávonoides, Acidez Titulável, Ccompostos Fenólicos).

A confirmação dos grupos mostrados na Análise das Componentes Principais se deu pela AHA, em que foram dispostas e denotadas as similaridades num dendograma pela distância dos vizinhos mais próximos, Figura 6.

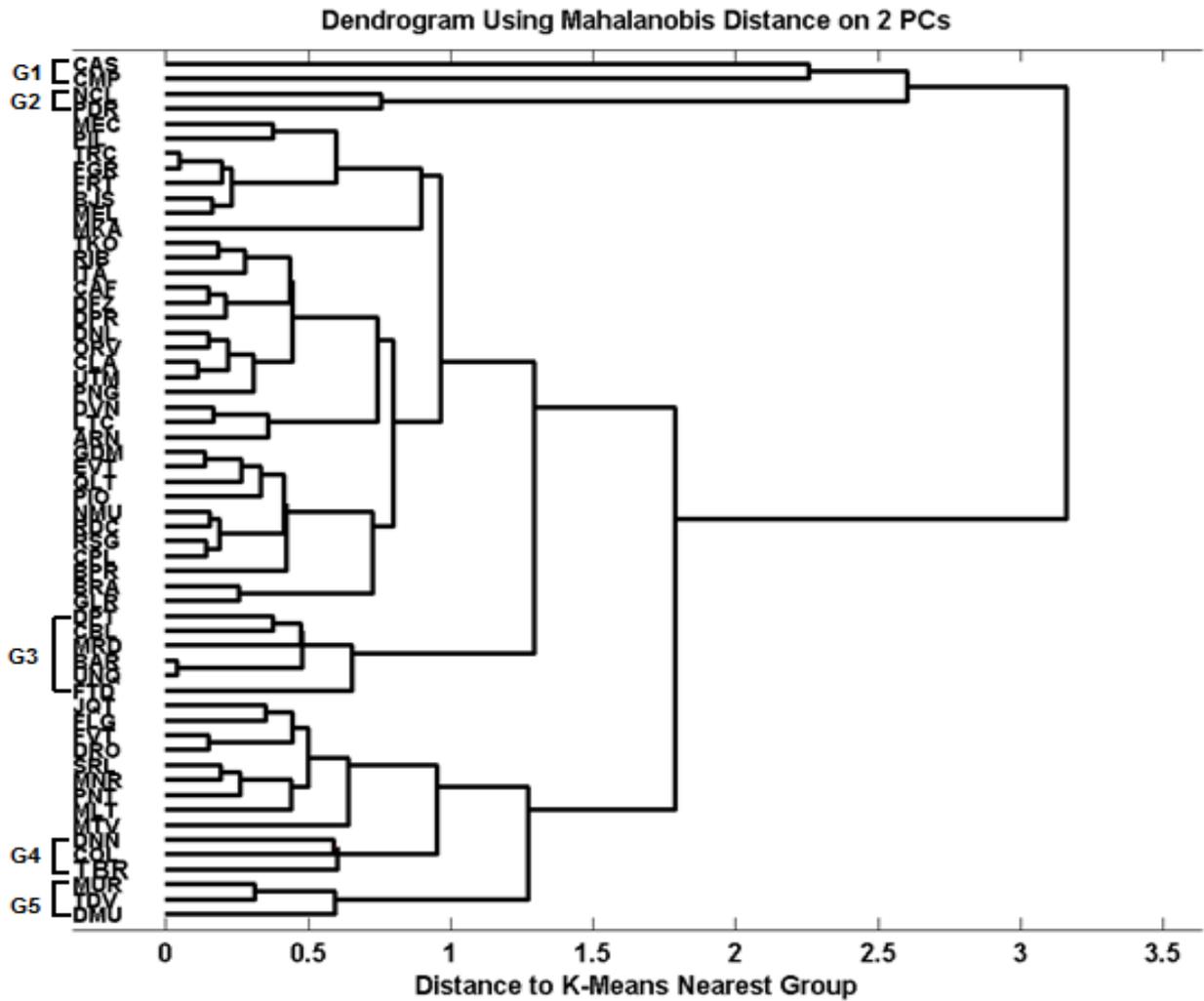


Figura 7 – Dendograma mostrando a similaridade das amostras das diferentes marcas analisadas química e físico-quimicamente confirmando os grupos formados na ACP.

4.CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados acima, pode-se concluir que as análises químicas e físico-químicas realizadas apresentaram dados de acordo com a literatura encontrada.

Com a aplicação da análise multivariada pode-se agrupar por similaridade as amostras analisadas. A Análise das Componentes Principais permitiu separar a partir dos escores positivos e negativos das componentes principais (CP1 e CP2) cinco grupos (G1, G2, G3, G4 e G5). Grupos estes confirmados a partir da Análise Hierárquica por Agrupamento denotados num dendograma pela distância dos vizinhos mais próximos. A formação dos grupos se deve a influência as variáveis denotadas nos pesos através dos valores dos parâmetros L^* , b^* , a^* , pH, Sólidos Solúveis, Flavonóides, Acidez Titulável e Compostos Fenólicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. Disponível em <<http://www.abic.com.br>>. Acesso 04 fev. 2014.

ABREU, C. M. A.; CARVALHO, V. D. de; BOTREL, N. **Efeito de níveis de adição de defeito verde na composição química de cafés classificados com bebida estritamente mole.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 31, n. 6, p. 456-561, 1996.

ABREU, C. M. P.; SIQUEIRA, H. H. de. Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração em com diferentes formas de processamento. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 1, p. 112-117, jan./fev. 2006.

ALMEIDA, F. M. de; SILVA, O. M. da; BRAGA, M. J. O Comércio Internacional do Café Brasileiro: a influência dos custos de transporte. **RESR**, V. 49, n. 2, p. 323-340, 2011.

AMORIM, H.V. **Relação entre alguns compostos orgânicos do café verde com a qualidade da bebida.** 1972. 136 f. Tese (Doutorado em Agronomia), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1972.

Association of Oficial Analytical Chemists - AOAC. **Official methods of analysis.** 18 ed. Gaithersburg, 2005.

ARABBI, P.R., GENOVESE, M.I., LAJOLO, F.M.; Flavonoids in vegetable foods commonly consumed in Brazil and estimated ingestion by the brazilian population. **J Agric Food Chem.** 2004; 52:1124-31.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: Teoria e prática. Viçosa: Editora UFV, 2008. 596 p.

ARAÚJO, C. R. R.. Composição Química, Potencial Antioxidante e Hipolipidêmico da Farinha da Casca de *Myrciaria cauliflora* (Jaboticaba). 119p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2011.

BARBOSA, R. N.. Caracterização físico-química de seis categorias da bebida café classificada pelo teste da xícara. 53p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2002.

BARRIOS, B. E. B.. Caracterização física, química, microbiológica e sensorial de cafés (*Coffea arabica* L.) da região Alto Rio Grande – Sul de Minas Gerais. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2001.

BRASIL, LEIS DECRETOS, etc. Resolução no 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Diário Oficial**, Brasília, 24 de julho de 1978. Portaria no 377 de 26 de abril de 1999 da Secretaria da Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. **Diário Oficial**, Brasília, 29 de abril de 1999.

CAMPANHA, F.G.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M.T. Discriminação de espécie de café por caveol e cafestol: influência da torra e dos defeitos. **Coffee Science**, Lavras, v.5, n.1, p.87-96, 2010.

CARVALHO, A.; GARRUTTI, R.S.; PUPO, L.M.; MONACO, L.C. Ocorrência dos principais defeitos do café em várias fases de maturação dos frutos. **Bragantina Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**, Campinas, v. 29, n.20, p.207-220, 1970.

CARVALHO, V.D., **Cafeicultura empresarial: produtividade e qualidade**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1998. 73 p. (Curso de Especialização Pós-Graduação *Latu Sensu*).

CARVALHO, V.D.; CHAGAS, S.J.R.; CHALFOUN, S.M.; BOTREL, N.JUSTE; JÚNIOR, E.S.G. Relação entre a composição físico-química e química do grão beneficiado e a qualidade de bebida do café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v; 29, n.3,p.449-454, mar.1994.

CHAGAS, S. J. de R. **Caracterização química qualitativa de cafés de alguns municípios de três regiões produtoras de Minas Gerais**. 1994. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1994.

CLIFFORD, M. N. The composition of green and roasted coffee beans. **Process Biochemistry**, London, v. 2, n. 24, p. 20-23, Mar. 1975.

CLARKE, R.J. The flavor of coffee. In: MORTON, I.D.; MACLEOD, A.J. **Food flavors**. Part B: the flavours of beverages. Amsterdam: Elsevier Science Publ., 1986.

CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee. Vol. 1: Chemistry**, Elsevier, London, 1985.

CORTEZ, J. G. Controle das fermentações do café e a qualidade da bebida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 19., 1993, Três Pontas. **Resumos...** Rio de Janeiro: MARA, 1993. p. 86.

DALMOLIN, R. N.; SCHOLZ, M. B. dos S.; ANDREOTTI, M.; BRAGA, G.C.; OLIVEIRA, M. C. De; SILVA, R. S. S. F.; GUYOT, B.; RIBEYRE. F.; DAVRIEUX, F. Avaliação química e sensorial do café de jesuitas – Paraná. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil (5. : Águas de Lindóia, SP : 2007). Anais. Brasília, DF.: Embrapa – Café, 2007, 4p.

DALMOLIN, R. N.; SCHOLZ, M. B. dos S.; SCARMINIO, I. S.; ANDREOTTI, M.; BRAGA, G.C.; OLIVEIRA, M. C. De; SILVA, R. S. S. F.; GUYOT, B.; RIBEYRE. F.; DAVRIEUX, F. Composição química do café produzido nas condições topoclimáticas de jesuitas, Paraná. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil (5. : Águas de Lindóia, SP : 2007). Anais. Brasília, DF. : Embrapa – Café, 2007a, 5p.

DE SOUZA, R.M.N; CANUTO, G.A.B.; DIAS, R.C.E.; BENASSI, M.T. Teores de compostos bioativos em cafés torrados e moídos comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.4, p. 885-890, 2010.

DIAS, R.C.E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Londrina. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000108937>> Acesso em: 14 de janeiro 2014.

FERNANDES, S.M.; PEREIRA, R.G.F.A.; PINTO, N.A.V.D.; THÉ, P.M.P.; CARVALHO, V.D. Teores de polifenóis, ácido clorogênico, cafeína e proteína em café torrado. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 7, n. 3, p.197-199, 2001.

FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; PINTO, N. A. V. D.; NERY, F. C.. Polifenóis, sólidos solúveis totais, açúcares totais, redutores e não redutores em grãos de cafés arábica e conilon. In: Simpósio Brasileiro de Pesquisa dos Cafés do Brasil (2. : 2001 : Vitória, ES). Anais. Brasília, D.F. : Embrapa Café, 2001, p. 1574-1579 (a).

FERNANDES, S.M.; PEREIRA, R.G.F.A.; PINTO, N.A.V.D.; NERY, M.C.; PÁDUA, F.R.M. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso em cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência e Agrotecnologia**, v.27, n.5, p. 1076-1081, set./out. 2003.

FRANÇA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D.; *LWT - Food Sci. Technol.* **2005**, 38, 709.

GOULART, P. F. P. Análise comparativa entre lixiviação de potássio, condutividade elétrica, teor de ácido clorogênico e métodos de quantificação da atividade da polifenoloxidase em extratos semi purificados de amostras de café de diferentes padrões de qualidade. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, n. 7, p. 78-85, jul./dez. 2003.

HARBORNE, J. B., WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*. **55**: 481-504, 2000

HOFFMANN, C.E. **Resfriamento no processo de torra nas características de qualidade tecnológica e sensorial do café**. 2001. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2001.

HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.. Flavonóis E Flavonas: Fontes Brasileiras e Fatores Que Influenciam a Composição em Alimentos. *Alim. Nutr.*, v. 19, n. 1, p. 97-108, 2008.

HU, F.B., Willett WC. Optimal diets for prevention of coronary heart disease. *JAMA*. 2002; 288:2569-78.

HU, F.B., Plant-based foods and prevention of cardiovascular disease: an overview. *Am J Clin Nutr*. 2003; 78(Suppl 1):S544-S51.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of quality**. 2nd ed. San Diego: Academic press, 1996. 253 p.

LICCIARDI, R.; PEREIRA, R.G.F.A.; MENDONÇA, L.M.V.L.; FURTADO, E.F. Avaliação físico-química de cafés torrados e moídos, de diferentes marcas comerciais, da região sul de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n.3, p. 425 – 429, jul./set.2005.

LOPES, L. M. V.. Avaliação da qualidade de grãos crus e torrados de cultivares de cafeeiro(*Coffea arabica* L.). 95p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2000.

LOPES, L. M. V.; PEREIRA, R. G. F. A.; MENDES, A. N. G. Teor de sólidos solúveis totais, acidez total titulável e pH de grãos crus e torrados de sete cultivares de café (*Coffea arábica* L.) e suas variações como o processo de torração. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil (1.: 2000 : Poços de Caldas, MG). Resumos expandidos. Brasília, D.F. : Embrapa Café; Belo Horizonte : Minasplan, 2000. 2v. (1490p.), p. 748-751.

LOPEZ, F.C. Determinação quantitativa das principais substâncias utilizadas para fraudar o café torrado e moído. **Revista do Instituto Adolfo Lutz** , v. 43, n. 2, p.3-8, 1983.

MARINOVA, D.; RIBAROVA, M. Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. *J. Univ. Chem. Tech. Metal*, v. 40, n. 3, 2005.

MARTINS, A.C.C.L. **Determinação de precursores da serotonina – triptofano e 5-hidroxitriptofano - em café por CLAE-par iônico.** 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MENDES, L.C. **Otimização do processo de torração do café robusta (*Coffea canephora Conillon*) para formulação de blends com café arábica (*Coffea arabica*).** 1999. 101 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MENEZES, H.C. **Variação dos monoisômeros e diisômeros do ácido cafeoilquínico com a maturação de café.** 1994. 171 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

MINOLTA. **Precise color communication:** color control from perception to instrumentation. Sakai, 1998. (encarte).

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

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; DE MARIA, C. A. B.; *Quim. Nova*, **2000**, 23, 195.

MOREIRA, C.; O uso dos fitoestrogênios em ginecologia: evidências para o emprego clínico dos fitoestrogênios na prevenção e no tratamento da osteoporose da mulher pós-menopausada. *Boletim da Sociedade de Reumatologia do Rio de Janeiro*, v. 32, n. 112, p. 9-13, 2004.

MOURA, S.C.R.; GERMER, S.P.M.; ANJOS, V.D.A.; MORI, E.E.M.; MATTOSO, L.H.C.; FIRMINO, A.; NASCIMENTO, C.J.F. Avaliações físicas, químicas e sensoriais de blends de café arábica com café canephora (robusta). *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.10, n.4, p. 271 -277, out./dez. 2007a.

MOURA, S.C.R.; GERMER, S.P.M.; ANJOS, V.D.A.; MORI, E.E.M.; MATTOSO, L.H.C.; FIRMINO, A.; NASCIMENTO, C.J.F. Influência dos parâmetros de torração nas características físicas, químicas e sensoriais do café arábica puro. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v.10, n.1, p. 17-25, jan./mar. 2007b.

MIYA, E. E.; GARRUTI, R. S.; CHAIB, M. A.; ANGELUCCI, R. S.; FIGUEIREDO, I.; SHIROSE, I. Defeito do café e qualidade da bebida. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 5, p. 417-432, 1973/74.

NAKABAYASHI, T. Changes of organic acids and pH roast of coffee. *Journal Japanese Society Food Science Technology*, [S.l.], v. 25, p. 142-146, 1978.

OLIVEIRA, G. S. de. Comparação química dos grãos de café (*Coffea arabica*), sadio e seus grãos PVA (pretos, verdes, ardidos) oriundos do Sul de Minas e do Cerrado Mineiro, submetidos a diferentes graus de torrefação. 101p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2006.

ORGANIZACION INTERNACIONAL DEL CAFÉ. **El despulpado del café por medio de desmucilagadoras mecánicas sin proceso de fermentación y su efecto en la calidad de bebida de café producido en la región de Apucarana en el estado de Paraná en Brasil: 1992.** [S.l.: s.n.], 1992. (Reporte de Evaluación Sensorial).

PÁDUA, F. R. M. de; PEREIRA, R. G. F. A.; FERNANDES, S. M. Polifenóis, pH, acidez titulável total, sólidos solúveis totais, fibra bruta e resíduo mineral fixo de diferentes espécies de Café arábica e conilon. In: Simpósio Brasileiro de Pesquisa dos Cafés do Brasil (2. : 2001 : Vitória, ES). Anais. Brasília, D.F.: Embrapa Café, 2001. (CD-ROM), p. 1568-1573.

PEREIRA, R.G.F.A. **Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café “estritamente mole”.** 1997. 94 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

PEREIRA, R. G. F. A. **Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café (*Coffea arábica* L.) “estritamente mole”.** 1997. 96 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1997.

PIETTA, P.G.; Flavonoids as antioxidants. *J Nat Prod.* 2000; 63:1035-42.

PIMENTA, C.J.; COSTA, L.; RESENDE CHAGAS, S.J. de. Peso, acidez, sólidos solúveis, açúcares e compostos fenólicos em café (*Coffea arabica* L.) colhidos em diferentes estágios de maturação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. especial, n.1, p.23-30, 2000.

PIMENTA, C. J.; VILELA, E. R. Compostos fenólicos, atividade da polifenoloxidase, qualidade de bebida e porcentagem de queda do café (*Coffea arabica* L.) colhido em diferentes épocas. In: Simpósio Brasileiro de Pesquisa dos Cafés do Brasil (2. : 2001 : Vitória, ES). Anais. Brasília, D.F.: Embrapa Café, 2001. (CD-ROM), p. 832-841.

PINTO, N. A. V. D. Avaliação química e sensorial de diferentes padrões de bebida do café arábica cru e torrado. 92 p., Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I.R.; RAO, L.J.M. Physicochemical Characteristics of Green Coffee: Comparison of Graded and Defective Beans. *Journal Of Food Science.* v. 72, n. 5, p. 333-337, 2007.

RATNAM, D., ANKOLA, D., BHARDWAJ, V., SAHANA, D. e KUMAR M. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: a pharmaceutical perspective. *Journal of Controlled Release.* **113**: 189-207, 2006

REIS, R. P.; REIS, A. J. Dos; FONTES, R. E.; TAKAKI, H. R. C.; JÚNIOR, L. G. de C. Custos de Produção da Cafeicultura no Sul de Minas Gerais. *Organizações rurais e agroindustriais*, v. 3, n. 1, 2001.

RICE-EVANS, C. A., MILLER, N. J. e PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science.* **2**: 152-159, 1997.

ROBARDS, K., PRENZLER, P. D., TUCKER, G.; SWATSITANG, P. e GLOVER, W. Phenolic compounds and their roles in oxidative process in fruits. *Food Chemistry.***66**: 401- 436, 1999.

SABBAGH, N. K.; YOKOMIZO, Y. Efeito da torração sobre algumas propriedades químicas de cafés Arábica e Robusta. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, p. 147-161, 1976.

SALVA, T.J.G.; LIMA, V.B. A composição química do café e as características da bebida e do grão. **O Agrônomo**, Campinas, v.59, n.1, p. 57-59, 2007.

SÃO PAULO. Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. Resolução SAA n.19, de 5 de abril de 2010. Norma de padrões mínimos de qualidade para café torrado em grão e torrado e moído – característica: café tradicional. **Diário Oficial [Poder Executivo]**, São Paulo, 09 de abril de 2010. Seção I, p. 26/27.

_____. Resolução SAA n. 30, de 22 de junho de 2007. Norma de padrões mínimos de qualidade para café torrado em grão e torrado e moído - característica especial: café superior. **Diário Oficial [Poder Executivo]**, São Paulo, 23 de junho de 2007a. Seção I, p.23/24.

_____. Resolução SAA n. 31, de 22 de junho de 2007. Norma de padrões mínimos de qualidade para café torrado em grão e torrado e moído - classificação especial: café gourmet. **Diário Oficial [Poder Executivo]**, São Paulo, 23 de junho de 2007b. Seção I, p.24/25.

SILVA, R.F.; ASCHERI, J.L.M.; PEREIRA, R.G.F.A. Composição centesimal e perfil de aminoácidos de arroz e pó de café. **Alimentos e Nutrição**, v.18, n.3, p. 325-330, jul./set. 2007.

SIQUEIRA, H. H. de; ABREU, C. M. P. de. Composição Físico-Química e Qualidade do Café Submetido a Dois Tipos de Torração e com Diferentes Formas de Processamento. *Ciênc. Agrotec.*, v. 30, n. 1, p. 112-117, 2006.

TRUGO, L. C. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**; Caballero, B.; Trugo, L. C.; Finglas, P. M., orgs.; Academic Press: London, 2003, vol. 3, p. 1498.

TRUGO, L.C.; MOREIRA, R.F.A.; DE MARIA, C.A.B. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.2, p.255-263, 1999.

TRUGO, L.C.; MOREIRA, R.F.A.; DE MARIA, C.A.B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromático. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, p.195-206, 2000.

VASCONCELOS, S.M.L., SILVA, M.A.M., GOULART, M.O.F.; Pró-antioxidantes e antioxidantes de baixo peso molecular oriundos da dieta: estrutura e função. *Nutrire*. 2006; 31(3); 95-118.

VILELA, D. de A.; LOURENÇO, K. D.; TAMES, M. L. S.; BAHIA, R. F.; NAVARRO, F.. Análise da ausência do teor de cafeína mas rotulagens dos cafés comercializados. *Revista Bras. De Obesidade, Nutrição e Emagrecimento*. v. 1, n. 5, p. 92-105, 2007.

Capítulo 2

Classificação do café comercial por Infravermelho com Transformada de Fourier e Análise Exploratória

1. INTRODUÇÃO

Os métodos usando a espectroscopia na região do infravermelho, associados aos métodos multivariados de análise tem tido grandes avanços com diversas aplicações nas análises de alimentos e são considerados como alternativos às análises físico-químicas convencionais de controle de qualidade de alimentos e produtos da agricultura (Morgano et al., 2005; Konzen et al., 2002; Morgano et al., 2003; Morgano et al., 2001) . A aplicação analítica da espectroscopia no infravermelho teve um crescimento muito rápido com o aumento da eficácia da instrumentação em combinação com o desenvolvimento de métodos quimiométricos. Os métodos quimiométricos (Morgano et al., 1999; Ferreira et al., 2000) são considerados como uma poderosa ferramenta para processar a vasta quantidade de informações geradas pelas técnicas instrumentais modernas e aliando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho a métodos multivariados de análise, tempo, reagentes e mão-de-obra podem ser poupados.

O desenvolvimento de métodos multivariados tem possibilitado análises quantitativas no infravermelho de diferentes propriedades dos alimentos como, por exemplo, o teor de umidade, de proteínas (Morgano et al., 2005; Konzen et al., 2002), de carboidratos, de cinzas, de açúcares (Morgano et al., 2003), de lipídeos, de cafeína (Morgano et al., 2001), de taninos (Ferrão et al., 2003), entre outras, em diferentes matrizes de alimentos. Os modelos de regressão por componentes principais (PCR) e os por mínimos quadrados parciais (PLS) estão entre os mais utilizados em calibração multivariada.

A composição química do grão cru de café depende de fatores como a espécie e variedade em questão, das práticas agrícolas, grau de maturação e condições de estocagem dos grãos. Durante o processo de torração do café alguns componentes sofrem degradação alterando assim sua composição final (Carvalho et al., 1997). A torração do café provoca mudanças tanto físicas no grão, como modificações na forma, cor e tamanho, quanto químicas devido principalmente às reações pirolíticas que provocam alterações nos compostos orgânicos do grão cru gerando produtos tais como: caramelos, ácidos voláteis, carbonilas voláteis e sulfetos. O sabor e aroma do café são formados durante a torração dos grãos.

Estudos recentes têm mostrado que alguns parâmetros químicos podem ser utilizados para a separação entre os grãos de café verde defeituosos e sem defeitos de uma determinada variedade (Arábica ou Robusta). Exemplos incluem os níveis de histamina, determinada por cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC (Vasconcelos et al, 2007). E electrospray - ionização espectrometria de massa (ESIMS) perfis (Mendonça et al, 2008). No entanto, a maioria das técnicas instrumentais utilizadas e procedimentos analíticos exigem tempo, custam caro e envolve uma quantidade considerável de trabalho manual. Estudos recentes mostraram também que os

métodos baseados em FTIR, em combinação com técnicas quimiométricas, pode ser aplicado com sucesso na indústria alimentar, em associação com avaliação da qualidade em alimentos (Rodríguez- Saona e Allendorf, 2011). Métodos baseados em FTIR são rápidos, confiáveis, simples de executar e não necessitam de pré-tratamento da amostra. Essa técnica fornece meios simples e reprodutíveis de manipulação de alimentos com análises não-destrutivas, com o procedimento de amostragem / análise levando geralmente apenas alguns minutos.

Existem alguns estudos que se concentraram em FTIR aplicado a análise de café, empregando ou café torrado ou extratos aquosos (por exemplo, bebida de café). As aplicações específicas foram discriminação entre variedades de Arábica e Robusta (Kemsley, Ruault, & Wilson, 1995), detecção de glicose, amido ou chicória como adulterantes de café instantâneo liofilizados (Briandet, Kemsley, & Wilson, 1996), a avaliação das condições de torrefação (Lyman, Benck, da Dell, Merle, e Murray- Wijelath, 2003), a discriminação geográfica (Wang, Jun, Bittenbender, Gautz, & Li, 2009) e da separação entre café torrado descafeinado e regulares (Ribeiro, Salva, e Ferreira, 2010).

Estudos recentes têm mostrado que os métodos baseados em FTIR foram aplicadas com sucesso na indústria de alimentos, em associação com a avaliação da qualidade de alimentos (Woodcock et al. 2008; Fu et al. 2009; Subramanian et al. 2009; Wang et al., 2010; Rodríguez-Saona e Allendorf 2011), com algumas aplicações com foco em café torrado (Lyman et al. 2003; Wang et al., 2009; Ribeiro et al., 2010). Em vista do que foi mencionado acima, o objetivo deste trabalho foi avaliar através da estatística multivariada a separação em grupos por similaridade tanto dos espectros FTIR-ATR realizados nas amostras, como das análises químicas e físico-químicas.

Embora a técnica de ATR- FTIR seja principalmente aplicada para a análise de amostras líquidas, existem alguns estudos recentes que empregam ATR para leituras diretas sobre produtos alimentares sólidos (por exemplo, queijo, carnes), uma vez que exige a preparação da amostra mínima, e as variações na espessura da amostra tem sido demonstrado que não afetam a intensidade das bandas (Koca et al. 2007; Argyri et al. 2010).

Quimiometria emprega técnicas estatísticas e matemáticas para converter complexo espectral e dados cromatográficos em informação com dimensões reduzidas para facilitar a interpretação (Socrates, 1994). Metodologias quimiométricas, tais como a análise das componentes principais (PCA), a regressão das componentes principais, regressão por mínimos quadrados parciais, e redes neurais artificiais, têm sido aplicados com sucesso em monitoramento de processos, detecção de adulteração do produto, avaliação da qualidade, a seleção de grãos de café verde defeituosos, e estudos de prazo de validade (Socrates, 1994; Fukuyama, et. al., 1999). Embora cromatografia gasosa-espectrometria de massa, cromatografia gasosa, e instrumentos de matriz sensoriais (narizes eletrônicos e línguas) têm sido utilizados para estudar os compostos aromáticos

em café torrado (Kantor & Fekete, 2006; Rahn & König, 1978), as análises que envolvem essas técnicas são demoradas e alguns destes instrumentos são complicados. Espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e reflexão total atenuada (ATR), é uma técnica simples, rápida e fornece uma impressão digital infravermelha total da amostra. Usando uma técnica de FTIR-ATR, Lyman et al. Investigaram a 1800-1680 cm^{-1} da região do espectro de IV da bebida de café. A região de informação de composição que se estende desde carbonil pode ser utilizado para correlacionar os ésteres de vinilo/lactonas, ésteres, aldeídos, cetonas, e ácidos (LYMAN, et al., 2003).

1.1. Quimiometria

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu muito nos últimos anos, em parte devido aos recentes avanços em “*hardware*” e “*software*”. Por outro lado, a aquisição de dados, principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de instrumentos aos computadores produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada (FERREIRA, 1999).

Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número das variáveis que podem ser medidas em uma única amostra. De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes cresceu muito rapidamente, dando origem à Quimiometria (FERREIRA, 1999).

A Quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, aplicados a problemas de origem química para definir ou selecionar as condições de medidas e experiências, e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise dos dados químicos (REIS, 1997).

Dentro da quimiometria temos a otimização de experimentos, reconhecimentos de padrões e a calibração multivariada.

O reconhecimento de padrões é normalmente feito usando a Análise das Componentes Principais, Análise Hierárquica por agrupamento e recentemente por redes de Kohonem.

1.2. Ambiente Computacional MATLAB

MATLAB[®] é uma linguagem de alto desempenho para computação técnica. Integra computação, visualização e programação em um ambiente fácil de usar, onde problemas e soluções são expressos em notação matemática familiar. Usos típicos incluem: matemática e computação; desenvolvimento de algoritmos; aquisição de dados; modelagem; simulação; análise, exploração e

visualização de dados; gráficos científicos e de engenharia; e desenvolvimento de aplicações (MATLAB, 2005).

MATLAB[®] é um sistema interativo cujo elemento de dados básico é um ensaio que não requer dimensionamento. Isto lhe permite resolver muitos problemas técnicos de computação, especialmente aqueles com formulações de matriz e vetor. O nome de MATLAB[®] é um acrônimo para MATrix e LABoratory MATLAB[®] foi desenvolvido para prover acesso fácil ao desenvolvimento de “software” que trabalha com matrizes. É um sistema interativo, cujo elemento básico é uma matriz, permitindo a resolução de muitos problemas numéricos numa fração de tempo bem menor do que em um programa em linguagem de programação tradicional. MATLAB[®] evolui muito ao longo dos anos com introdução de muitos usuários. Em ambientes universitários, é a ferramenta instrutiva padrão para cursos introdutórios e avançados em matemática, engenharia, e ciência. Em indústria, MATLAB[®] é a ferramenta escolhida para pesquisa de alta produtividade, desenvolvimento, e análise (MATLAB, 2005).

O MATLAB[®] caracteriza-se como uma família de produtos e aplicações específicas chamados de “*toolboxes*” (caixas de ferramentas), que são bibliotecas de funções que organizam o ambiente MATLAB[®] para classes de problemas e aplicações de área particular (MAYRINK, 1999).

Um dos aplicativos das “caixas de ferramentas” do MATLAB[®], o PLS_ToolBox, é largamente utilizado por profissionais de química. As funções no PLS_ToolBox podem ser utilizadas para obter modelos de calibração para vários sistemas multivariados (MAYRINK, 1999).

O PLS_ToolBox é um pacote que contém rotinas de Análises de Componentes Principais (ACP), Regressão de Componentes Principais (PCR) Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS), Regressão Contínua (CR) e algumas rotinas que aplicam métodos para alguns problemas específicos (MAYRINK, 1999).

2 . MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta e preparo das amostras

As 58 amostras utilizadas foram coletadas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Para as análises de FTIR-ATR as amostras foram secas em estufa à 30°C no período de 5 horas e armazenadas em dessecador para eliminar qualquer presença de água nas mesmas.

2.2. Análises FTIR-ATR

Foi utilizado um espectrofotômetro Varian modelo 640 IR, onde todas as leituras foram realizadas em atmosfera seca à temperatura ambiente ($20 \pm 0,5$ °C). Para as medidas de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR), um acessório de amostragem ATR (Pike technologies - modelo GladiATR), foi empregado. Embora a técnica de FTIR-ATR tenha sido aplicada principalmente para a análise de amostras líquidas, há estudos recentes que empregam ATR para leituras diretas sobre produtos alimentares sólidos (por exemplo, queijo, carnes), uma vez que requer uma preparação da amostra mínima e que variações na espessura da amostra tem sido demonstrado que não afetam a intensidade das bandas (ARGYRI et al., 2010; KOCA et al., 2007). Aproximadamente 1g de café torrado e moído foi colocado em contato com o cristal do ATR de modo que o cobrisse por completo. O cristal limpo foi utilizado para obter o fundo espectro. Todos os espectros foram registados no intervalo de $4000-400$ cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução e 32 varreduras. O tratamento dos espectros consistiu de subtração de fundo e correção de linha de base.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros FTIR para as amostras obtidas típica de café torrados são mostrados na figura 8. Uma atribuição completa das bandas espectrais é bastante desafiador e não é do âmbito do presente trabalho. No entanto, alguns aspectos qualitativos dos espectros podem ser discutidos.

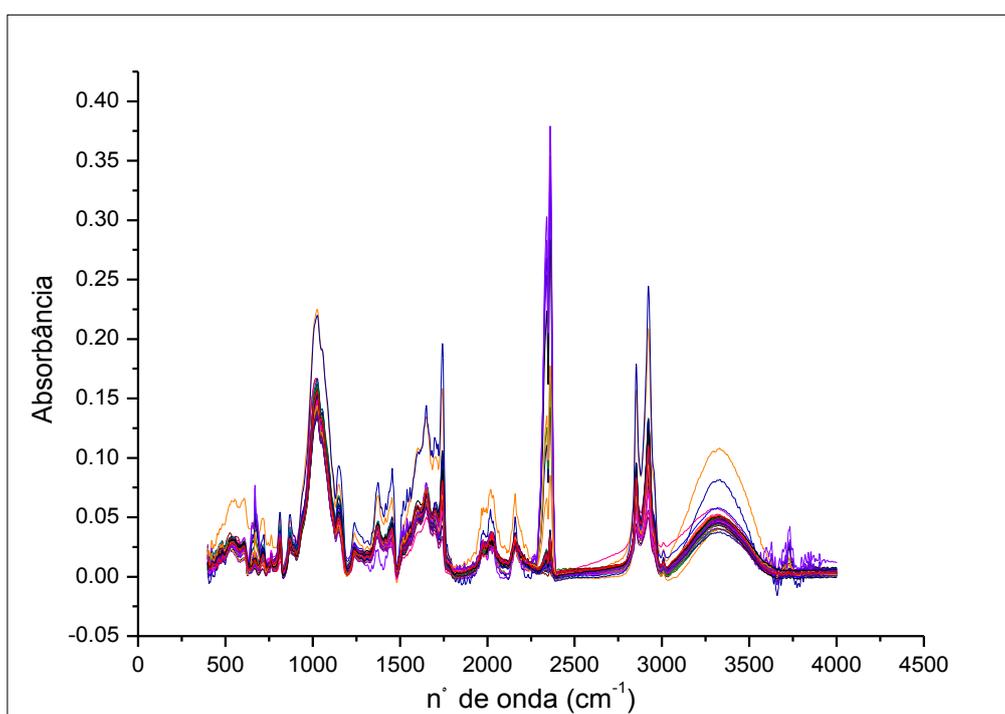


Figura 8 – Espectros FTIR-ATR das cinquenta e oito amostras de Café analisadas.

As duas bandas intensas que podem ser vistas em um intervalo de 3000-2800 cm^{-1} (2925 e 2849 cm^{-1}) também foram relatados tanto para as espécies Arábica quanto para a Robusta em amostras de café torrado, mas não foi obtida a identificação (KEMSLEY et al., 1995). No entanto, os estudos de análise de FTIR da cafeína sobre refrigerantes também relataram estiramentos em 2882 e 2829 cm^{-1} , que está sendo correlacionado com o alongamento assimétrico de C-H de uma ligação do grupo metil (-CH₃) na molécula da cafeína; é a região de picos a ser usada com sucesso para desenvolver modelos preditivos para a análise quantitativa de cafeína (PARADKAR & IRUDAYARAJ, 2002).

O estiramento em 1743 cm^{-1} foi também observada nas análises FTIR de café torrado (KEMSLEY et al., 1995; LYMAN et al., 2003; WANG et al., 2009). Kemsley et al. (1995) relataram que uma banda em 1744 cm^{-1} foi maior na espécie Arábica em comparação com amostras de Robusta e atribuíram isso à vibração da carbonila (C=O) associada para o grupo éster em triglicerídeos. Em estudo realizado por Lyman et al. (2003) foram também associadas bandas na região de ésteres alifáticos (1755-1740 cm^{-1}). A banda em 1654 cm^{-1} também está associada a absorção de cafeína (LYMAN et al., 2003). Ribeiro et al. (2010) relataram que os números de onda na gama de 1700-1600 cm^{-1} são altamente relacionados aos ácidos clorogênicos e concentração de cafeína em cafés.

Outras bandas que aparecem em maior intensidade podem ser vistas no intervalo de 1600-1000 cm^{-1} . De acordo com Kemsley et al. (1995), Briandet et al. (1996), e Lyman et al. (2003), os ácidos clorogênicos apresentam uma forte absorção na região de 1300-1150 cm^{-1} . Ácidos clorogênicos correspondem a uma grande família de ésteres formados entre o ácido quínico e um a quatro resíduos de certos ácidos trans-cinâmico, mais comumente o caféico, p-cumárico e ferúlico (Clifford et al., 2008). Deformação axial C-O do ácido quínico ocorre no intervalo de 1085-1050 cm^{-1} enquanto deformação angular O-H ocorre entre 1420 e 1330 cm^{-1} . A ligação éster C-O-C também absorve no intervalo 1300-1000 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005). Assim, as bandas a 1381-1376, 1161-1153 e 1053 cm^{-1} poderiam ser associadas a ácidos clorogênicos.

A faixa de número de onda de 1400-900 cm^{-1} é caracterizada por vibrações de vários tipos de bandas, incluindo C-H, C-O, C-N e P-O (Sablinskas, Steiner e Hof, 2003; Wang et al, 2009). Os carboidratos tem sido anteriormente mostrado por apresentarem várias bandas de absorção nesta região (BRIANDET et al, 1996; KEMSLEY et al, 1995), por isso, espera-se que esta classe de compostos também contribua para as várias bandas que aparecem nesta região.

Os valores dos espectros obtidos da análise FTIR-ATR foram dispostos em uma matriz 58x1869 em que, as variáveis dispostas em linhas na matriz constituíram as amostras e as variáveis dispostas nas colunas foram constituídas dos valores de transmitância. Foi aplicado então um pré-

processamento nos dados na matriz utilizando um filtro de média móvel com 5 pontos, polinômio de ordem 2 e a 1ª derivada. A matriz então foi submetida à Análise das Componentes Principais (ACP) e à Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA). Na ACP, um total de 8 componentes principais foram capazes de explicar 97,50% da variância. A maior informação em relação as amostras dadas pelas variáveis estão acumuladas nas duas primeiras componentes principais. Desta forma, a componente principal 1 (CP1) acumulou 27,24% da variância e a componente principal 2 (CP2) acumulou 14,50% da variância.

Na análise das componentes principais, figura 9, nota-se uma separação da amostra BPR para as demais amostras, e formação dos grupos foi confirmada a partir do dendograma, figura 10. O grupo G1 são as amostras ARN (café Aranãs), TBR (café Taiobeiras), BAR (café Barão) e ORV (café Orvalho). O grupo G2 são as amostras TRC (café Três Corações), NCL (café Nacional), PIO (café Pioca) e FTD (café Forte D+). O grupo G3 são as amostras CAS (café Caseiro), CMP (café Campeiro), MKA (café Moka), CBL (café Caboclo), FRT (café Fort), DPT (café Do Ponto), DVN (café Divinópolis), DMU (café 2001), MRD (café Meridiano), TDV (café Três Divisas), BJS (café Bom Jesus), EVT (café Evolutto) e MNR (café Minas Rio).

O grupo G4 são as amostras BRA (café Brasileiro), TKO (café Toko), PNT (café Pontual), PDR (café Pedra Redonda), UTM (café Utam), FGR (café Fino Grão), MUR (café Mury), QLT (café Qualitá), RDC (café Rio Doce), PIL (café Pilão), DRO (café Da Roça), MEL (café Melitta), DNL (café Donalice), DPR (café Do Prata), RIB (café Ribeirão), NMU (café Número Um), CAF (café Cafuso), PNG (café Penguinha), FLG (café Flor das Gerais), SRL (café Serra Lima), CPL (café Capelinha), GLR (café Glória), CLA (café Classe A), MTV (café Mata Verde), GDM (café Gema de Minas), JQT (café Jequitinhonha), ITA (café Itaú), DFZ (café Da Fazenda) e MEC (café Melitta Cerrado). O grupo G5 são as amostras FVT (café Favorito), COL (café Colonial), LTC (café Letícia), DNN (café Do Nono), UNQ (café Unique), RSG (café Rancho São Gabriel) e MLT (café Mulato). O grupo G6 é formado apenas pela amostra BPR (café Bom Preço), que se diferenciou dos demais, tanto na ACP quanto na AHA.

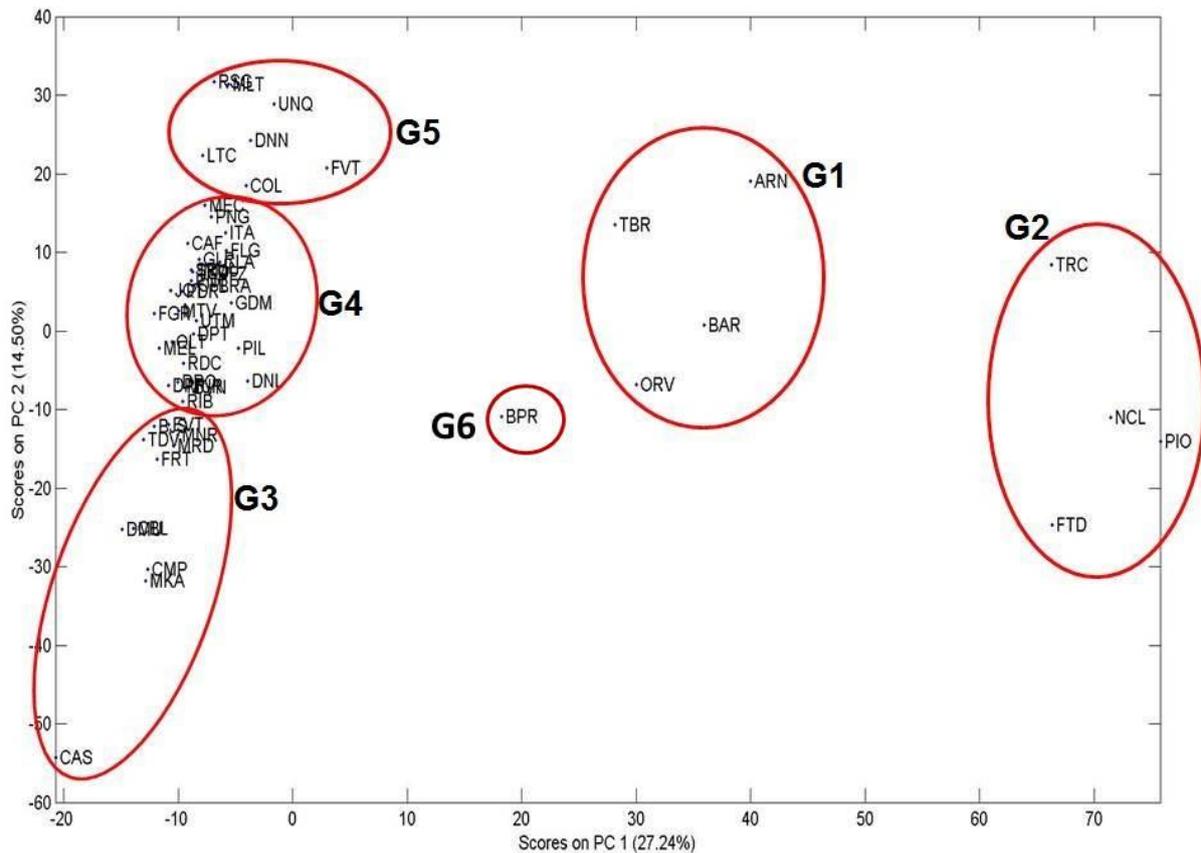


Figura 9 – Disposição dos escores das cinquenta e oito amostras analisadas em relação a CP1 (27,24%) e CP2 (14,50%).

A confirmação dos grupos mostrados na Análise das Componentes Principais se deu pela AHA, em que foram dispostas e denotadas as similaridades num dendograma pela distância dos vizinhos mais próximos, Figura 10.

O dendograma, figura 10, mostra a confirmação das similaridades entre as diferentes amostras, sendo que este está em consonância com o gráfico dos escores, onde visualiza-se que a amostra BPR difere das demais e os outros quatro grupos (G1, G2, G3 e G5) apresentaram separações bem definidas, sendo que os grupos G1 e G2 foram os que apresentaram melhor visualização de separação.

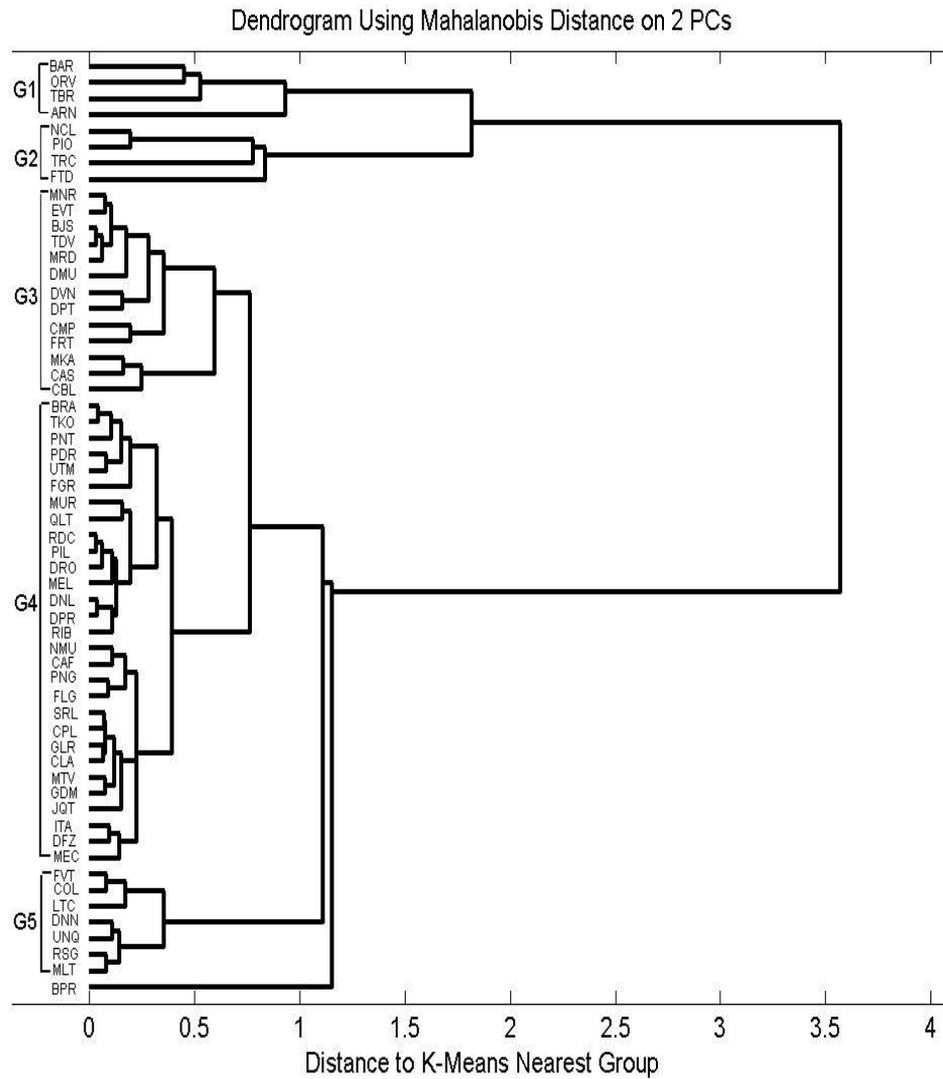


Figura 10 – Dendrograma mostrando a similaridade das amostras das diferentes marcas analisadas confirmando os grupos formados na ACP.

A partir das separações em grupos das diferentes marcas de café, escolheu-se aleatoriamente um espectro referente a uma amostra de cada grupo apresentado, podendo-se observar algumas diferenças nos espectros que provavelmente levaram à separação de tais grupos.

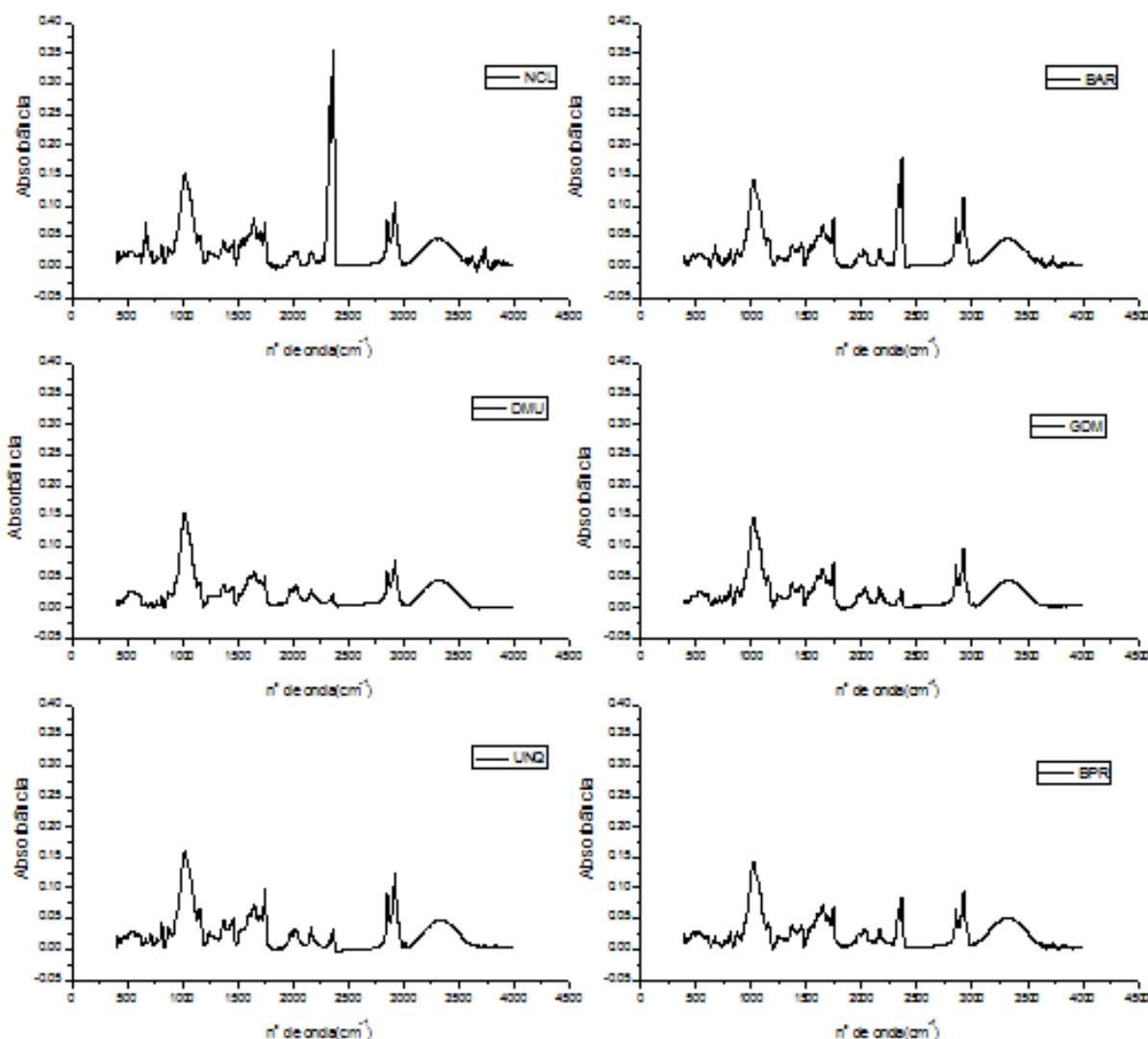


Figura 11 – Espectros FTIR-ATR das seis amostras, sendo uma de cada grupo identificada por ACP escolhidas aleatoriamente.

Observando os espectros das amostras NCL (café Nacional), BAR (café Barão), DMU (café 2001), GDM (café Gema de Minas), UNQ (café Unique) e BPR (café Bom Preço) na figura 11, pode notar-se uma pequena diferença, porém significativa no que diz respeito à intensidade da banda que aparece no intervalo de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ que está correlacionado com o alongamento assimétrico de C-H de uma ligação do grupo metil ($-\text{CH}_3$) na molécula da cafeína. O que implica uma pequena diversidade nos valores de concentração de cafeína nas diferentes amostras, principalmente nas amostras UNQ e BAR, onde a intensidade da banda é maior, o que pode ter levado a esta separação, já que, fora esta banda, outras não apresentam diferenças significativas; com exceção da banda que aparece no intervalo de $2500\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ que implica na concentração de CO_2 presente no ambiente onde foram realizadas as análises, que infelizmente acaba sendo um interferente em análises que utilizam ATR.

No intervalo de $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ nota-se também uma pequena diferença nas intensidades

das bandas nas diferentes marcas de café escolhidas aleatoriamente de cada grupo separado por ACP, com ênfase na amostra UNQ que apresenta maior intensidade neste intervalo. A banda em 1654 cm^{-1} também está associada a absorção de cafeína (Lyman et al., 2003). Ribeiro et al. (2010) relataram que os números de onda na gama de $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ são altamente relacionados aos ácidos clorogênicos e concentração de cafeína em cafés, justificando mais uma vez a provável separação entre os grupos ter-se dado devido à concentração de cafeína nas marcas analisadas.

4. CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados, pode-se concluir pela visualização dos espectros de FTIR-ATR que grupos funcionais presentes principalmente nas moléculas de cafeína e dos ácidos clorogênicos do café são denotados. Ainda pode-se observar que as diferentes marcas analisadas possuem concentrações diferentes destes grupos, através das intensidades das bandas nos espectros, levando-nos a suposição de diferentes concentrações destes componentes nas respectivas marcas. As bandas visualizadas nos espectros foram todas próximas às da literatura utilizada.

Com a aplicação da análise multivariada pode-se agrupar por similaridade dos espectros FTIR-ATR as amostras analisadas. A Análise das Componentes Principais permitiu separar seis grupos (G1, G2, G3, G4, G5 e G6). Grupos estes confirmados a partir da Análise Hierárquica por Agrupamento denotados num dendograma pela distância dos vizinhos mais próximos. A partir destes grupos formados, foi possível comparar um espectro de uma amostra de cada um destes grupos para notificarmos as possíveis diferenças que levaram à esta separação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGYRI, A.A; PANAGOU, E.Z; TARANTILIS, P.A; POLYSIOU, M; NYCHAS, G-JE. 2010. Rapid qualitative and quantitative detection of beef fillets spoilage based on Fourier transform infrared spectroscopy data and artificial neural networks. **Sensors Actuators B** 145:146–54.

BRIANDET, R., KEMSLEY, E. K., & WILSON, R. H. (1996). Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 71, 359–366.

CARVALHO, V.D. De; CHAGAS, S.J. de R.; SOUZA, S.M.C. Fatores que afetam a Qualidade do Café. Informe Agropecuário, v. 18, n. 187, p. 5-20, 1997.

CLARKE, R. J., & MACRAE, R. (1987). *Coffee: Technology* (Vol. 2). London: Elsevier Applied Science.

CLIFFORD, M. N., KIRKPATRICK, J., KUHNERT, N., ROOZENDAAL, H., & SALGADO, P. R. (2008). LC–MSn analysis of the cis isomers of chlorogenic acids. *Food Chemistry*, 106, 379–385.

FERRÃO, M.F.; FURTADO, J.C.; NEUMANN, L.G.; KONZEN, P.H.A.; MORGANO, M.A.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M.M.C. Técnica não destrutiva de análise de tanino em café empregando espectroscopia no infravermelho e algoritmo genético. **Tecno Lógica**, v. 7, n. 1, p. 9-26, 2003.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n.5, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, M.M.C.; MORGANO, M.A.; QUEIROZ, S.C.N.; MANTOVANI, D.M.B. Relationships of the Mineral and Fatty Acid Contents in Processed Turkey Meat. **Food Chemistry**, v. 69, n.3, p. 259-265, 2000.

FUKUYAMA, Y.; YOSHIDA, S.; YANAGISAWA, S.; SHIMIZU, M. A study on the differences between oral squamous cell carcinomas and normal oral mucosas measured by Fourier transform infrared spectroscopy. **Biospectroscopy** 1999, 5, 117–126.

FU, Y, LIM, L-T, McNICHOLAS, P.D. 2009. Changes on enological parameters of white wine packaged in bag-in-box during secondary shelf life. **J Food Sci** 74:C 608–18.

HOLLAND, S. M.; Cluster Analysis, Department of Geology, University of Georgia, Athens, GA 30602-2501, Janeiro 2006.

KANTOR, D. B.; FEKETE, A. In Characterization and Quantification of Coffee by Using an Electronic Tongue; Proceedings of the 2nd CIGR Section VI International Symposium on Future of Food Engineering; Warsaw, Poland, April 26–28, 2006.

KEMSLEY, E. K., RUAULT, S., & WILSON, R. H. (1995). Discrimination between *Coffea arabica* and *Coffea canephora* variant robusta beans using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, 54, 321–326.

KOCA, N; RODRIGUEZ-SAONA, L.E; HARPER, W.J; ALVAREZ, V.B. 2007. Application of Fourier transform infrared spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss cheese.

J Dairy Sci 90:3596–603.

KONZEN, P.H.A.; FERRÃO, M.F.; FURTADO, J.C.; MORGANO, M.A.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M.M.C. Determinação não destrutiva de proteína por DRIFTS/PLS/AG. In: XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, 04 a 07 de agosto de 2002, 2310-2313. 1 CD-ROM.

LYMAN, D. J., BENCK, R., DELL, S., MERLE, S., & MURRAY-WIJELATH, J. (2003). FTIR-ATR analysis of brewed coffee: Effect of roasting conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 3268–3272.

MANCHA AGRESTI, P. C. M., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S., & AUGUSTI, R. (2008). Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. **Food Chemistry**, 106, 787–796.

MAZZAFERA, P. (1999). Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, 64, 547–554.

MATLAB® The Language of Technical Computing. The Math Works, Inc., Natick, MA, 2005.

MAYRINK, M. I. C. B. Avaliação Voltamétrica de Metais Pesados Através de Calibração Multivariada. Viçosa, MG: UFV, 1999. 133 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.

MENDONÇA, J. C. F., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S., & NUNES, M. (2008). Chemical characterization of non-defective and defective green Arabica and Robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, 111, 490–497.

MORGANO, M.A.; QUEIROZ, S.C.N.; FERREIRA, M.M.C. Aplicação da Análise exploratória na diferenciação de vegetais. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 2, n. ½, p. 73-79, 1999.

MORGANO, M.A.; CAMARGO, C.; PAGEL, A.P.; FERRÃO, M.F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M.M.C. Determinação simultânea dos teores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico em amostras de café cru por análise multivariada (PLS) em dados de espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho próximo. In: II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Vitória, 24 a 27 de setembro de 2001, 1502-1510. 1 CD-ROM.

MORGANO, M.A.; MORIYA, C.; FERREIRA, M.M.C. Determinação quantitativa do teor de sacarose em açúcar por espectroscopia FT-IR/ATR e regressão PLS. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 6, p. 77-83, 2003.

MORGANO, M.A.; FARIAS, C.G.; FERRÃO, M.F.; BRAGAGNOLO, N., FERREIRA, M.M.C. Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e Regressão PLS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 1, 25-31, 2005.

NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S., MENDONÇA, J. C. F., & BARROS-JUNIOR, M. C. (2006). Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT – Food Science and Technology**, 39, 235–239.

- PARADKAR, M. M., & IRUDAYARAJ, J. (2002). Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy. *Food Chemistry*, 78, 261–266.
- PARLIMENT, T. H.; STAHL, H. D. What makes that coffee smell só good? *Chemtech* **1995**, 25 (8), 38-47
- RAHN, W.; KONIG, W. A. GC/MS investigations of the constituents in a diethyl ether extract of an acidified roast coffee infusion. *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 1978, 69–71.
- REIS, E. L. Voltametria Multielementar em Fluxo – Aplicação de Técnicas de Calibração Multivariada. Campinas, SP: UNICAMP, 1997. 192 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- RIBEIRO, F. A. Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Campinas, SP: Unicamp, 2001. 174 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- RIBEIRO, J. S., SALVA, T. J., & FERREIRA, M. M. (2010). Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using DRIFTS. *Journal of Food Quality*, 33, 212–227.
- RODRIGUEZ-SAONA, L., & ALLENDORF, M. E. (2011). Use of FTIR for rapid authentication and detection of adulteration of food. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2, 467–483.
- SABLINSKAS, V., STEINER, G., & HOF, M. (2003). Applications. In G. Gauglitz & T. Vo-Dinh (Eds.), *Handbook of spectroscopy* (pp. 89–168). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- SILVERSTEIN, M. R., WEBSTER, F. X., & KIEMLE, D. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. Hoboken, NJ, USA: Wiley.
- SOCRATES, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1994.
- SUBRAMANIAN A, HARPER W.J, RODRIGUEZ-SAONA L.E. 2009. Rapid prediction of composition and flavor quality of cheddar cheese using ATR–FTIR spectroscopy. *J. Food Sci* 74:C292–7.
- VASCONCELOS, A. L. S., FRANCA, A. S., GLÓRIA, M. B. A., & MENDONÇA, J. C. F. (2007). A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, 101, 26–32.
- WANG, J., JUN, S., BITTENBENDER, H. C., GAUTZ, L., & LI, Q. X. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy for Kona coffee authentication. *Journal of Food Science*, 74, C385–C391.
- WANG J, KLIKS M.M, JUN S, JACKSON M, LI Q.X. 2010. Rapid analysis of glucose, fructose, sucrose, and maltose in honeys from different geographic regions using Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *J. Food Sci* 75:C208–14.
- WOODCOCK T, FAGAN C.C, O'DONNELL C.P, DOWNEY G. 2008. Application of near and midinfrared spectroscopy to determine cheese quality and authenticity. *Food Bioprocess Technol* 1:117–29.