TIAGO BERVELIERI MADEIRA

PERFIL E VALORES DE REFERÊNCIA DE CARBOIDRATOS DE CAFÉS PREMIADOS PELA BOA QUALIDADE

Londrina
2014

TIAGO BERVELIERI MADEIRA

PERFIL E VALORES DE REFERÊNCIA DE CARBOIDRATOS DE CAFÉS PREMIADOS PELA BOA QUALIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf

Londrina
2014

Catalogação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M181p Madeira, Tiago Bervelieri.
Perfil e valores de referencia de carboidratos de cafés premiados pela boa qualidade / Tiago Bervelieri Madeira. – Londrina, 2014.
67 f. : il.

Orientador: Suzana Lucy Nixdorf
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Geografia, 2012.
Inclui bibliografia.

1. Café – Teses. 2. Torração – Teses. 3. Carboidtaros – Teses. I. Nixdorf, Suzana Lucy. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 543

TIAGO BERVELIERI MADEIRA

PERFIL E VALORES DE REFERÊNCIA DE CARBOIDRATOS DE CAFÉS PREMIADOS PELA BOA QUALIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINDORA

_____

Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf
UEL – Londrina - PR

_____

Profa. Dra. Adriana Silva França
UFMG – Pampulha – MG

_____

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
UEL – Londrina - PR

Londrina, 24 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, e pela graça de chegar até aqui.

Á Orientadora e amiga Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf pelo conhecimento repassado, paciência, disponibilidade, atenção e confiança.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, concedendo a Bolsa, sem a qual não poderia ter realizado este trabalho.

Ao Departamento de Química da UEL, pela possibilidade de realização do trabalho.

Ao Professor Dr. Édson Miglioranza a Dra. Maria Brígida dos Santos Scholz por ceder às amostras de cafés premiados, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial ao Prof. Fábio Yamashita, pelo conhecimento transmitido, pela disponibilidade dos equipamentos para a determinação do teor de umidade.

Ao professor Carlos Alberto Paulinetti da Camara pela grande ajuda principalmente no conserto do cromatógrafo amperométrico e grande ajuda com os *softwares* cromatográficos.

Aos professores, funcionários e amigos do Departamento de Química, em especial ao Professor Dionisio Borsato e Maria Josefa Santos Yabe pelos ensinamentos, convivência e por trilharem junto comigo esta etapa importante da minha vida.

Aos amigos Vinicius Ricardo Acquaro Jr., Yuri Renan Bovolenta, Lycio Shinji Watanabe, João Paulo Trevisan Baú, pela grande amizade, e por tornar o trabalho árduo do laboratório menos enfadonho.

Aos amigos de laboratório Isadora Souza Vieira, Letícia Aparecida Marques, Mariana Bortholazzi Almeida, pelo companheirismo.

Aos meus pais, José e Neusa, pelo amor e incentivo, por acreditarem em meus sonhos e jamais medirem esforços para que eu os realizasse.

Ao meu irmão Marcos por toda amizade e incentivo.

A minha namorada, Ana Carla, pelo grande companheirismo, pelo amor e por todo o apoio e compreensão, os quais serviram como grande impulsão principalmente nas etapas finais de realização deste trabalho.

MADEIRA, Tiago Bervelieri. **Perfil e valores de referência de carboidratos de cafés premiados pela boa qualidade.** 2014. 67f. Dissertação (Programa de Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

O café é um dos produtos básicos mais valiosos, superado apenas pelo petróleo. O principal critério de determinação da qualidade do café baseia-se na análise sensorial, que tem como forma mais usual a prova de xícara, utilizada para atribuição do sabor, aroma, aspecto e textura. Esta avaliação utiliza o ser humano como instrumento de medida para classificar a bebida e selecionar os melhores cafés, atribuindo-lhes os preços mais elevados. Entretanto, esta análise requer provadores experientes, já que o sabor e aroma que caracterizam a bebida café são resultantes da combinação de centenas de compostos químicos. Assim, a composição dos grãos está intrinsicamente relacionada à qualidade que, por ter os carboidratos como constituintes majoritários da matriz os colocam, como potenciais marcadores químicos. Pela sua complexidade, a qualidade final da bebida é ainda influenciada pelas características da matéria-prima (safra, variedade, manejo agrícola - colheita, local de cultivo, umidade); e pelas condições de processamento pós-colheita (processos de secagem, fermentação, torração, moagem e acondicionamento). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi promover a caracterização de cafés premiados pela boa qualidade, nos Concursos Café Qualidade Paraná de 2012 e 2013, por meio da determinação pela cromatografia líquida de alta eficiência do perfil e concentração de carboidratos totais. O estudo do diferencial destes cafés especiais visa a partir da classificação da análise sensorial, estabelecer valores de referência para os carboidratos totais para discriminar entre cafés arabica de boa qualidade e de má qualidade, possivelmente adulterados. Para isto, as amostras sem processamento ou crus foram comparadas com as mesmas amostras torradas, realizando-se ainda um estudo da variação da concentração dos carboidratos com relação ao grau de torra. Todas as amostras de cafés sem processamento premiados apresentaram o mesmo perfil cromatográfico, com variação apenas quantitativa nos carboidratos, sendo que galactose e manose apresentaram as maiores concentrações, enquanto manitol e xilose apresentaram menores quantidades. O grau de torração influencia significativamente a composição final dos carboidratos, promovendo diminuição de determinados tipos, como galactose e glicose, e o aumento de outros como manose, sendo que essas alterações não ocorreram necessariamente de maneira linear. As amostras torradas apresentaram perfil cromatográfico semelhante, sendo diferenciadas de amostras comerciais através dos carboidratos totais, pela análise de componentes principais e agrupamento hierárquico. A concentração de carboidratos totais nas amostras está fortemente relacionada com a região de plantio, possibilitando o seu agrupamento por local e tipo de solo. Pretende-se que este estudo auxilie, fornecendo ferramentas analíticas menos subjetivas, para o efetivo controle de qualidade de cafés comercializados.

Palavras-chave: Café. Torração. Carboidratos.

MADEIRA, Tiago Bervelieri. **Profile and reference content of carbohydrates of good cup quality rewarded coffees.** 2014. 67p. Chemistry Master Degree Dissertation - State University of Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Coffee is one of the most valuable commodities, surpassed only by paraffin oil. Sensory analysis defines the coffee quality, usually performed by cup test that assign notes for taste, aroma, appearance and texture. This assessment uses human being as measuring tool for classify and select the best coffees, assigning those higher prices. However, this analysis requires experienced tasters, since flavor and aroma of coffee beverage is derived from hundreds of chemical compounds combination. Thus, grains composition is intrinsically related to quality and carbohydrates as major constituents of matrix, show up as potential chemical markers. Due to its complexity, the final beverage quality is still influenced by raw material characteristics (crop variety, cultural practices, cultivation area, moisture) and conditions of post-harvest processing (drying processes, fermentation, roasting, grinding and packaging). Thus, the aim of this study was to promote featuring coffees rewarded by good quality in "Concurso Café Qualidade Paraná in 2012 and 2013", through by high performance liquid chromatography determines of profile and concentration of total carbohydrates. Based on classification of sensory analysis, the aim was to establish reference values for total carbohydrates helping to discriminate between good quality arabica coffees and poor quality, possibly adulterated ones. For this, samples without processing - raw green beans were compared with the same roasted samples, still carrying out a study of variation in carbohydrates concentrations in relation to the degree of roasting. All samples of award-winning green coffees beans showed the same chromatographic profile, with only quantitative variation in carbohydrates, with galactose and mannose showing highest concentrations, while mannitol and xylose showing lower amounts. The degree of roasting showed to significantly influence the final composition of carbohydrates, promoting reduction of certain types of monosaccharides, such as galactose and glucose, and increasing of other as mannose, without changes occurring necessarily with linear behavior. The roasted samples showed similar chromatographic profiles, being distinguished of commercial samples by total carbohydrates using principal component analysis and hierarchical clustering. The concentration of total carbohydrates in analyzed samples showed strong relation to cultivated area, enabling grouping by location and soil type. The intended of this study is to assist by providing less subjective analytical tools for effective control of quality coffees marketed.

Keywords: Coffee. Roasting. Carbohydrates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas de polissacarídeos presentes nos grãos de café: (A) galactomananos, (B) arabinogalactanos e (C) xiloglucanos.....21
Figura 2 - Planejamento de misturas do tipo Simplex-centróide com três componentes.....29
Figura 3 - (a) Perfil cromatográfico referente à amostra 11F05 e (b) sobreposição dos perfis cromatográficos das 19 amostras de cafés crus premiados referentes ao Concurso Café Qualidade Paraná 2012.....32
Figura 4 - Representação das distâncias Euclidianas da análise de agrupamento hierárquico pelo método single linkage 34
Figura 5 - Dendrograma para as amostras de cafés premiados considerando a concentração média de carboidratos totais nas amostras.....34
Figura 6 - Projeção das variáveis (a) e das amostras (b) nos fatores 1 e 2.....35
Figura 7 - a) Perfil cromatográfico da amostra de café crus premiado 2012 e (b) sobreposição das 14 amostras de cafés crus premiados no concurso Café Qualidade Paraná 2013 38
Figura 8 - Perfil cromatográfico médio das amostras de cafés crus premiados nos Concursos Café Qualidade Paraná (a) 2012 e (b) 2013 39
Figura 9 - Análise de agrupamento hierárquico referente às médias das concentrações de carboidratos livres das amostras de cafés crus premiados no concurso Café Qualidade Paraná 2013.....40
Figura 10 - Análise de agrupamento hierárquico referente às médias das concentrações de carboidratos totais das amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2013, exceto amostra 228 41
Figura 11 - Projeção das variáveis (a) e das amostras (b) nos componentes 1 e 2 42

Figura 12 - Cromatogramas do (a) padrão analítico 10% (v/v) e amostras de café arábica – torração: (b) clara (c) média e (d) escura.....44
Figura 13 - Superfícies de contorno para os carboidratos arabinose (a) e galactose (b).....48
Figura 14 - Superfície de contorno para o carboidrato glicose conforme o grau de torração.....48
Figura 15 - Superfícies de contorno referentes aos carboidratos manose (a) e frutose (b).....49
Figura 16 - Análise de agrupamento hierárquico das diferentes misturas de torração correspondentes aos pontos experimentais do delineamento Simplex-centróide.....51
Figura 17 - Representação das distâncias Euclidianas da análise de agrupamento hierárquico pelo método single linkage.....51
Figura 18 - Projeção das variáveis arabinose, galactose, xilose, manose e frutose Componentes 1 e 52
Figura 19 - Projeção das amostras referentes ao planejamento Simplex-centróide nos componentes 1 e 2.....52
Figura 20 - Perfil cromatográfico das amostras de cafés torrados premiados.....55
Figura 21 - Análise de agrupamento hierárquico referente às duplicatas das concentrações de carboidratos livres das amostras de cafés torrados premiados e das amostras de cafés torrados comerciais.....57
Figura 22 - Projeção das variáveis (a) e das amostras (b) nos componentes 1 e 2.....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração de carboidratos totais das amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2012 (n=2)..... 31

Tabela 2 - Análise de correlação entre as concentrações dos sete diferentes tipos de carboidratos totais..... 33

Tabela 3 - Concentração de carboidratos totais das amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2013 (n=2)..... 37

Tabela 4 - Concentrações médias de referência para carboidratos totais de uma amostra de cafés premiados, considerando os valores obtidos em todas as amostras analisadas – safra 2011/2012 (Concurso 2012) e safra 2012/2013(Concurso 2013)..... 38

Tabela 5 - Análise de correlação da concentração de carboidratos totais das amostras de cafés premiadas no concurso Café Qualidade Paraná 2013..... 39

Tabela 6 - Delineamento Simplex-centróide composto do café arábica em três diferentes graus de torração e suas respectivas quantidades de carboidratos totais..... 45

Tabela 7 - Modelos polinomiais ajustados para os seis diferentes tipos de carboidratos e respectivos coeficientes de determinação..... 46

Tabela 8 - Análise de variância referente aos modelos matemáticos obtidos para os seis diferentes tipos de carboidratos totais..... 47

Tabela 9 - Análise de correlação entre as variáveis arabinose, galactose, glicose, manose e frutose..... 50

Tabela 10 - Parâmetros de coloração L*, a* e b* referente às amostras de café torrado premiadas..... 53

Tabela 11 - Concentração de carboidratos totais (g/100 g-1 B. S.) nas amostras de cafés torrados premiados no Concurso 2013 (n=2)..... 54

Tabela 12 - Concentração de carboidratos totais em amostras de cafés comerciais..... 55

Tabela 13 - Análise de correlação entre as variáveis referentes à concentração de carboidratos totais nas amostras de cafés torrados premiados e comerciais 56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ 16
2.2 ESPÉCIES DE CAFÉ 17
2.3 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO CAFÉ 19
2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ 20
2.5 QUALIDADE DO CAFÉ 23
2.6 PLANEJAMENTO DE MISTURAS 24
2.7 ANÁLISE HIERÁRQUICA DE GRUPOS 24
2.8 ACP – ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS 25

3 OBJETIVOS 26
3.1 GERAIS 26
3.2 ESPECÍFICOS 26

4 METODOLOGIA 27
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DE UMIDADE 27
4.2 REAGENTES E PADRÕES 27
4.3 SOLUÇÕES PADRÃO 28
4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS 28
4.5 ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS COM RELAÇÃO AO GRAU DE TORRA 29
4.6 AGRUPAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 30

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 31
5.1 CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM CAFÉ ARÁBICA CRU 31
5.2 INFLUÊNCIA DO GRAU DE TORREFAÇÃO SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS 43
5.3 CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM AMOSTRAS DE CAFÉS TORRADOS PREMIADOS 53

CONCLUSAO 60

REFERÊNCIAS 61

1 INTRODUÇÃO

O café é uma planta dicotiledônea da família das Rubiáceas e do gênero *Coffea*. Dentre as várias espécies conhecidas, as mais comercializadas são a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora* (MONTEIRO et al., 2005, MARCUCCI et al., 2013). Sua bebida é reconhecida mundialmente pela grande receptividade, destacando-se como um dos produtos de maior comercialização no mercado internacional (DE MARIA, 1999; PAULI, CRISTIANO, NIXDORF, 2011; MUSSATTO et al., 2011; BARBIN et al., 2014). É um dos produtos básicos mais valiosos, constituindo-se na segunda maior mercadoria comercializada, permanecendo atrás somente do petróleo (OIC, 2012; NABAIS et al., 2008; MARCUCCI et al., 2013; DOMINGUES et al., 2014), tendo nas bolsas de "*commodities*" de Nova Iorque e Londres os maiores canais de comercialização e formação de preços no contexto mundial (NOBRE et al., 2007).

O Brasil é reconhecido como o maior produtor e exportador de grãos de café (MARCUCCI et al., 2013; DOMINGUES et al., 2014, MAPA 2014) e de café processado e o consumo interno brasileiro equipara-se à soma das exportações para os Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e França. Entretanto, a qualidade do produto comercializado internamente não é normatizada (RAMOS, 1997, DUARTE et al. 2011).

Os diversos constituintes físicos e físico-químicos presentes no café são os responsáveis pela aparência do grão torrado, pelo sabor e aroma característicos das bebidas. Entre esses constituintes destacam-se os compostos voláteis, fenólicos (ácidos clorogênicos) (MARCUCCI et al., 2013; LUDWIG et al., 2013), ácidos graxos, proteínas, carboidratos (GARCIA et al. 2009; MUSSATTO et al., 2011; DOMINGUES et al., 2014), acidez, e degradação de parede celular dos grãos, com consequentes alterações em seus constituintes, e ainda algumas enzimas, cuja presença, concentração e atividade, conferem ao café um sabor e aroma peculiares (PIMENTA, 2003).

O odor característico do café é proporcionado pela presença de compostos voláteis, principalmente na forma de aldeídos, cetonas e ésteres metílicos, que são formados durante a torração e ficam retidos na estrutura celular dos grãos torrados (PIMENTA, 2003).

No contexto do excedente de produção mundial, a qualidade do café tem sido considerada o principal critério de seleção no melhoramento dessa cultura (THIERRY et al., 2006). A qualidade da bebida café, caracterizada por seu sabor e aroma, é influenciada por diversos fatores pré e pós-colheita que garantem a expressão final da qualidade do produto. Dentre os fatores pré-colheita são destacados a espécie e variedades de café, o local de cultivo, a maturação dos grãos, a incidência de microrganismos e o efeito de adubações. Em relação aos fatores pós-colheita destacam-se as fermentações enzimáticas e microbianas, os processos de armazenamento do café beneficiado, as misturas (*blending*) e a torração dos grãos (CARVALHO, 1997).

A qualidade final da bebida está intrinsecamente relacionada à composição dos grãos torrados. O grau de torração afeta diretamente o sabor do café, definindo os vários compostos que são extraídos durante a formação da bebida (PIZARRO et al., 2007; RIBEIRO, SALVA, FERREIRA, 2008), diretamente associado com a cor do grão torrado, em condições normais de grãos de boa qualidade. Em termos da qualidade da bebida, o intervalo de temperatura entre 205^{o}C a 220^{o}C representa as temperaturas de torração do “pico do sabor”, no qual se terá a melhor chance para sentir o caráter original do café (MELO, 2004).

Para regulamentar as produções de café, com qualidade mínima para o consumo, o Brasil possui leis definidas para o café beneficiado e o torrado e moído. A Portaria n° 377, de 26 de abril de 1999, foi criada com o objetivo de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer, o café torrado em grão e o café torrado e moído. A legislação especifica os requisitos obrigatórios em relação à composição, características sensoriais e físico-químicas e estabelece normas para o uso de aditivos e para a presença de contaminantes. A concentração máxima de impurezas tolerada em café torrado é de 1% (BRASIL, 1999; PAULI, 2010; ABIC, 2013).

Os procedimentos tradicionais da avaliação comercial da qualidade do café não levam em consideração as diferenças em sua composição química. A análise tradicional consiste em colocar 150 mL de água fervente diretamente sobre 10 g de café torrado e moído para avaliação sensorial (CLARKE, 1987; LINGLE,1993). A classificação é realizada por uma equipe de provadores treinados e as bebidas recebem denominações da melhor para a pior qualidade: estritamente

mole, mole, quase mole, dura, rio e riado, respectivamente (LINGLE, 1993, ABIC, 2013).

Outro método tradicional bastante empregado é a análise microscópica. O qual constitui em um método subjetivo e, consequentemente, a confiabilidade dos resultados é pequena, já que depende da experiência do analista e, por isso, está sujeita a erros humanos, além de ser demorada e onerosa (ASSAD et al., 2002).

Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas com sucesso na investigação dos constituintes químicos do café, tais como: cromatografia líquida de alta eficiência (ANDRADE et al., 1998; GARCIA et al. 2009; PAULI; 2010; PAULI, CRISTIANO, NIXDORF, 2011; MUSSATTO et al., 2011; MARCUCCI et al., 2013; LUDWIG et al., 2013; DOMINGUES et al., 2014), espectroscopia nas regiões do infravermelho (BOUHSAIN et al., 1999; PIZARRO et al., 2007; EBRAHIMI-NAJAFABADI et al., 2012; REIS, FRANÇA, OLIVEIRA, 2013a e 2013b; BARBIN et al., 2014) e infravermelho próximo (ESTEBAN-DÍEZ et al., 2004; BARBIN et al., 2014), cromatografia gasosa (BICCHI et al., 1997 e CARRERA et al., 1998), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (MAEZTU et al., 2001) e a ressonância magnética nuclear (CHARLTON et al., 2002). Entretanto, a técnica de cromatografia de troca aniônica acoplada com detecção por amperometria pulsada (HPAEC-PAD) tem sido a técnica preferencial adotada internacionalmente para a análise de carboidratos totais em café (ISO 11292, 1995) por exigir pouco preparo da amostra com excelente resolução e sensibilidade, quando comparada à detecção por índice de refração (RI) ou UV-VIS (COUTINHO, 2003; PAULI, 2010; DIONEX, 2012a; DOMINGUES et al., 2014).

Métodos cromatográficos de análise, principalmente a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), tem possibilitado a separação de misturas complexas com alto grau de resolução (CASAL et al., 1998). Nas análises de cafés, esta é uma técnica imprescindível para a determinação sem derivatização, de compostos tais como cafeína, ácidos clorogênicos, trigonelina, entre outros presentes na bebida (PIZARRO et al., 2007; MARCUCCI et al., 2013). Em conjunto com as técnicas analíticas, pode-se utilizar a quimiometria para criação de padrões de qualidade e meios de discriminação de diferentes variedades de café (MARTÍN et al., 1999; BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2003 RIBEIRO, SALVA, FERREIRA, 2008; GARCIA et al. 2009; PAULI; 2010; MUSSATTO et al., 2011;

EBRAHIMI-NAJAFABADI et al., 2012; REIS, FRANÇA, OLIVEIRA, 2013a e 2013b; DOMINGUES et al., 2014).

Estudos têm demonstrado que o aroma do café torrado tem um papel fundamental na avaliação da qualidade da bebida, sendo considerado por muitos como sua impressão digital, são recentes os trabalhos que visam estabelecer essa relação. Além disso, poucos estudos relacionam a análise quimiométrica de dados cromatográficos com o intuito de tratar conjuntamente os constituintes voláteis do café e os resultados da “prova de xícara” (RIBEIRO et al., 2010).

Devido à importância do tema, conduziu-se um estudo a fim caracterizar amostras de café premiadas com relação à concentração de carboidratos totais, estabelecendo valores de referência que possibilitem por métodos químicos mais objetivos, a verificação da qualidade do café relacionando ao plantio, processamento e à sua classificação sensorial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ

A origem da palavra café ainda não foi bem esclarecida, contudo, sabe-se que a planta de café é originária da Etiópia, centro da África, onde ainda hoje faz parte da vegetação natural. Foi à Arábia a responsável pela propagação da cultura do café. O nome café não é originário da “Kaffa”, local de origem da planta, e sim da palavra árabe “qahwa”, que significa vinho. Por esse motivo, o café era conhecido como "vinho da Arábia" quando chegou à Europa no século XIV (ABIC 2013).

Há várias lendas em torno da descoberta do café, porém a mais conhecida é a lenda de Kaldi, registrada em manuscritos de lêmen, do ano de 575, é considerada a primeira referência alusiva do café. Kaldi era um pastor de cabras nas montanhas da Abissínia, atual Etiópia, que observou o efeito estimulante que as folhas e frutos de determinado arbusto produziam em seu rebanho. Os animais ao mastigarem a planta subiam as montanhas com agilidade e aparentavam melhor resistência. Ao provar o fruto, o pastor confirmou os estímulos (ABIC, 2013; MARTINS, 2008).

A África foi o território de origem do café, mas após atravessar o Mar Vermelho e ser levado para a Península Arábica, foram os árabes que inicialmente dominaram a técnica de plantio e preparação do produto (MARTINS, 2008). Até o século XVII, somente os árabes produziam café. Alemães, franceses e italianos procuravam uma maneira de desenvolver o plantio em suas colônias. A partir de 1615 o café começou a ser saboreado no Continente Europeu, trazido por viajantes em suas frequentes viagens ao oriente (ABIC, 2013). Embora os árabes tenham tomado certas medidas para manter o monopólio da produção do café, os holandeses conseguiram contrabandear frutos frescos para suas colônias asiáticas (Java, Ceilão e Sumatra) e, posteriormente, para as Antilhas Holandesas, na América Central. Graças aos holandeses, o café começou a ser conhecido no mundo (EMBRAPA, 2009). A partir destas plantas, os holandeses iniciaram em 1699, plantios experimentais em Java. Essa experiência de sucesso trouxe lucro, encorajando outros países a tentarem o mesmo. A Europa maravilhava-se com o cafeeiro como planta decorativa, enquanto os holandeses ampliavam o cultivo para

Sumatra, e os franceses, presenteados com um pé de café pelo burgomestre de Amsterdã, iniciavam testes nas ilhas de Sandwich e Bourbon (ABIC, 2013; MARTINS, 2008).

Desde sua descoberta na Abissínia, o café levou cerca de nove séculos até sua chegada ao Brasil, em 1727. Entrou no país pelo Estado do Pará, trazido da Guiana Francesa pelas mãos do sargento-mor Francisco de Melo Palheta que, a pretexto de resolver oficialmente questões de fronteiras, havia sido enviado àquele país para conseguir mudas da planta. A missão foi difícil, já que naquele país as mudas de café eram inacessíveis a qualquer estrangeiro (EMBRAPA, 2009). Posteriormente o café foi cultivado no Nordeste, no caso no Maranhão, Ceará, Pernambuco e Bahia, até chegar, em 1773, ao Rio de Janeiro. Expandiu-se pela Serra do Mar, atingindo, em 1825, o Vale do Paraíba, daí alcançando os Estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais, onde encontrou condições para o seu desenvolvimento. Num espaço de tempo relativamente curto, o café passou de uma posição relativamente secundária para a de produto-base da economia brasileira, sendo em 1845, o Brasil já era responsável por 45% das exportações mundiais dos produtos (ABIC, 2013; CNC, 2013; EMBRAPA, 2009).

2.2 ESPÉCIES DE CAFÉ

Atualmente são conhecidas cerca de 100 espécies pertencentes ao gênero *Coffea L*. (Rubiacea). Dentre estas, as mais importantes são *Coffea arabica* (Arábica) e *Coffea canephora* (Conillon), genericamente conhecido por Robusta que correspondem, respectivamente, a 70% e 30% da produção mundial (BRAGANÇA, et al. 2001; ALVES, DIAS, BENASSI, 2006; CARVALHO et al., 2001; CASTRO, MARRACCINI, 2006; MARCUCCI et al., 2013). Produzem flores com aroma de jasmim e frutos conhecidos como cerejas, onde dentro de cada fruto há dois invólucros, uma polpa e um pergaminho, e ainda, dentro de cada fruto há dois grãos de café (MARTINS, 2008).

Existem várias formas de diferenciação entre as duas espécies de café citadas anteriormente. A espécie *C. arabica* é um tetraploide (2n = 44 cromossomos), é autocompatível, reproduzindo-se por meio de autofecundação. É cultivada em altitudes mais elevadas com temperaturas entre 18 e 22ºC. Climas mais amenos, e tem um grão verde claro de formato ovalar que pode ser

comercializado puro, sem mistura ou *blend*. Já a espécie *Coffea canephora* é um diploide (2n = 22 cromossomos) que se reproduz por meio de fecundação cruzada principalmente pela ação do vento e dos insetos polinizadores, adaptada a regiões de baixa altitude e temperaturas elevadas, de grande rusticidade, oferece maior resistência às pragas, seu grão é arredondado e de coloração castanho (AGUIAR et al., 2005; CASTRO; MARRACCINI, 2006; CLARINDO; CARVALHO, 2009; GASPARI-PEZZOPANE, 2007; ALVES; DIAS; BENASSI, 2006, MARTINS, 2008). Os pés de café em geral atingem de 2 a 2,5 metros, podendo chegar a 10 metros de altura (MARTINS, 2008).

Outros aspectos devem ainda ser considerados dentro do cultivo de café quanto à escolha da espécie a ser cultivada, como boa adaptação e produtividade nas condições ecológicas regionais. Além disso, outras características agronômicas importantes na sua utilização são: a maturação dos frutos, arquitetura e porte das plantas e à tolerância às pragas, doenças e deficiências. Diante desses aspectos, Mundo Novo, Catuaí e Tupi são atualmente as variedades comerciais de café arábica recomendadas, sendo que, para a escolha das linhagens mais adaptadas, deve-se levar em conta as informações obtidas nas estações experimentais mais próximas e em condições semelhantes da área de plantio do cafezal (ACA, 2012).

As espécies *C. arábica* e *C. canephora* não apresentam somente diferenças botânicas, mas também nos seus valores comerciais, no qual o *C. arabica* tem valores de 20 a 25% maiores que o *C. canephora* (PIZARRO et al., 2007¸ MARCUCCI et al., 2013). Esta valorização se deve ao *C. arabica* produzir um café fino, de aroma e sabor mais apreciado no mundo. O *C. canephora* produz um café com sabor mais adstringente e amargo, é muito usado em *blends*, é considerado neutro e tem maior concentração de sólidos solúveis, resultando em um maior rendimento na produção de café solúvel (MARTINS, 2008; MARCUCCI et al., 2013).

De acordo com a classificação para o café arábica há sete subgrupos de bebida, sendo os primeiros quatro subgrupos de bebidas finas e os três últimos de bebidas fenicadas: estritamente mole; mole; levemente mole; dura; riado; rio e riozona (ABIC, 2013). O grupo robusta é classificado em quatro subgrupos: excelente; boa; regular e anormal (BRASIL, 2003; CRISTIANO, 2010).

Diferentes técnicas para discriminação entre espécies vêm sendo estudadas, porém muitas exigem equipamentos sofisticados (TZOUROS et al., 2001) e a maioria dos estudos concentram-se nos grãos crus (KY et al., 2001; MARTIN et al., 1998). Para grãos torrados, a maioria dos trabalhos empregam apenas um tratamento e poucos autores estudam a diferenciação com relação a diferentes graus de torração (CASAL et al., 2000a; DAGLIA et al., 1994a).

2.3 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO CAFÉ

As bolsas de “commodities” de Nova Iorque e Londres são os maiores canais de comercialização e de formação de preços do café no contexto mundial (NOBRE et al. 2007). O café é um dos produtos básicos mais valiosos. É a segunda maior mercadoria comercializada no mundo, permanecendo atrás somente do petróleo (OIC, 2009; NABAIS et al., 2008; DOMINGUES et al., 2014). O Brasil destaca-se como maior produtor mundial de café, com uma produção correspondente a cerca de 30% de todo o café comercializado no mercado internacional (CAFÉ PINDENSE, 2012; MARCUCCI et al., 2013).

O consumo de café apresenta continuo crescimento mundial e também entre os brasileiros (ABIC, 2014). Atendendo a esta crescente demanda pelo consumo desta *commodity*, o mercado mundial tem premiado cafés com elevado padrão de qualidade, sendo o segmento de cafés especiais o que apresenta o maior crescimento dos últimos anos (BORÉM et. al. 2008).

No período compreendido entre Novembro de 2011 e Outubro de 2012, a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC) registrou um consumo de 20,33 milhões de sacas, isto representando um acréscimo de 3,09% em relação ao período anterior correspondente, que havia sido de 19,72 milhões de sacas. Este resultado mostra que o país ampliou o seu consumo interno de café em 610 mil sacas nos 12 meses considerados. O consumo per capita foi de 6,23 kg de café em grão cru ou 4,98 kg de café torrado, totalizando quase 83 litros para cada brasileiro por ano, registrando uma evolução de 2,10% em relação ao período anterior. Os brasileiros estão consumindo mais xícaras de café por dia e ainda diversificando as formas de consumo da bebida, adicionando ao café filtrado consumido nos lares, também os cafés expressos, cappuccinos e outras combinações com leite. Esse

consumo de 4,98 kg/hab./ano supera o de 1965 tornando-se o maior consumo já registrado no Brasil, maior que os da Itália, da França e dos EUA (ABIC, 2014).

No Brasil, as principais áreas cafeeiras estão concentradas nas regiões Centro-oeste e Sul, onde se destacam quatro estados produtores: Minas Gerais, Paraná, São Paulo e Espírito Santo. As regiões Norte e Nordeste do País apresentam também lavouras de café concentradas predominantemente nos estados de Rondônia e Bahia, respectivamente (CAFÉ PINDENSE, 2012; CRISTIANO, 2010).

Dentre os estados brasileiros, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e parte do Espírito Santo possuem lavouras de café dedicadas predominantemente à produção do tipo Arábica, enquanto os estados do Espírito Santo e Rondônia dedicam-se predominantemente a produção do tipo conillon geralmente conhecido como Robusta (CAFÉ PINDENSE, 2012; CRISTIANO, 2010).

A área plantada com as espécies Arábica e Conillon no País, totaliza 2.329,4 mil hectares. O resultado mostra um crescimento de 2,25% sobre a área de 2.278,1 mil hectares existentes na safra 2011. Foram acrescentados 51.254 hectares. Em Minas Gerais está concentrada a maior área com 1.214,0 mil hectares, predominando a espécie Arábica com 98,6%. A área total estadual representa 52,1% da área cultivada com café e consequentemente a primeira no âmbito nacional. No Espírito Santo está a segunda maior área plantada com café, totalizando 491,5 mil hectares, sendo 305,6 mil hectares com a espécie Conillon e 185,8 mil hectares com o Arábica. O estado é o maior produtor nacional da espécie Conillon (CONAB, 2012).

2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

O café pode ter sua composição química alterada de acordo com a variedade e espécie estudada, esta variação também pode ocorrer devido a condições ambientais como solo, clima, altitude e condições de tratamento pós-colheita como: tipo de manejo, grau de maturação, e do tipo de acondicionamento dado ao grão (COFFEE BREAK, 2013)

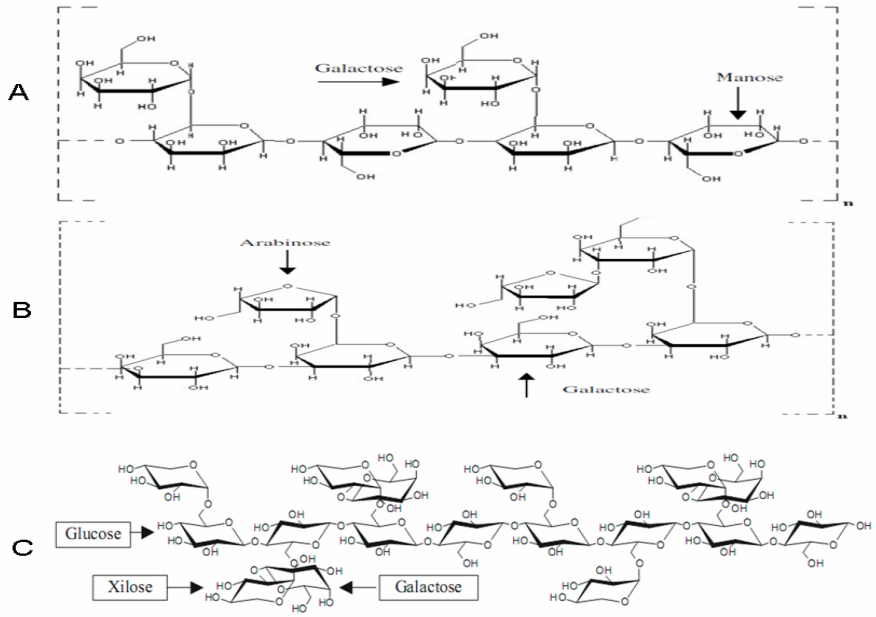
O café torrado e moído apresenta composição típica na ordem de 5,2% a 9,6% de umidade, 13,8% a 17,7% de proteínas, 6,9% a 11,1% de lipídios, 62,7% a 72,0% de carboidratos, 4,6% a 5,0% de cinzas, 14,6% a 21,5% de fibras

(SILVA, ASCHERI e PEREIRA, 2007). Observando esses dados pode-se notar que os carboidratos são os compostos químicos presentes em maior quantidade na matriz do grão de café. Portanto merecem um destaque especial no estudo da formação de sabor e, consequentemente, da qualidade da bebida.

Os carboidratos, monossacarídeos, são compostos cuja fórmula geral é representada por $C_n(H_2O)_n$. Outros tipos de carboidratos, oligossacarídeos e polissacarídeos, são baseados nas unidades de monossacarídeos e apresentam uma pequena diferença na fórmula geral. Oligossacarídeos são formados quando poucos monossacarídeos estão ligados; polissacarídeos são formados quando muitos monossacarídeos estão ligados (CAMPBELL, 2000).

Nos grãos de café sem processamento a glicose corresponde 0,03%, a frutose a 0,04%, e sacarose de 5 a 12% do peso seco (ROGERS et al., 1999). Os polissacarídeos da parede celular representam 50% do peso seco do grão de café cru e consistem em três principais estruturas: mananos ou galactomananos, arabinogalactanos - proteínas e celulose (Figura 1). Além disso, existem pequenas quantidades de pectinas e xiloglucanos (FISCHER et al., 2001; REDGWELL; FISCHER, 2006). Os arabinogalactanos são depósitos de polímeros derivados das pectinas, enquanto os mananos e xiloglucanos são depósitos de polímeros de hemicelulose (BUCKERIDGE et al., 2000).

Figura 1 - Estruturas químicas de polissacarídeos presentes nos grãos de café: (A) galactomananos, (B) arabinogalactanos e (C) xiloglucanos



Fonte: BUCKERIDGE et al. (2000).

No caso dos grãos de café torrado e moído, ocorrem importantes alterações na estrutura dos compostos responsáveis pela formação de sabor e do aroma da bebida. A coloração do grão pode ser considerada como um indicativo do grau de torrefação, ao qual o grão foi submetido (PIZARRO et al., 2007; RIBEIRO, SALVA, FERREIRA, 2008). O processo de torrefação favorece também o aumento da extração de açúcares devido a modificações causadas na microestrutura dos grãos, como o aumento do volume e consequentemente dos microporos presentes na parede celular do grão, o que favorece a acessibilidade dos polímeros da parede celular ao solvente extrator ocasionando maior solubilização de polissacarídeos (REDGWELL; FISCHER, 2006; REDGWELL et al., 2002).

O perfil químico dos componentes precursores de aroma e sabor do café, como carboidratos, varia em função de vários parâmetros, como fatores climáticos e tratos culturais, maturidade e sanidade dos grãos e processamento pós-colheita. Assim, na maioria dos trabalhos, não é possível atribuir as variações descritas somente à origem genética dos cafés (GEROMEL et al., 2008; SRIDEVI et al., 2010).

A adulteração econômica é uma prática que tem sido verificada em café, substituindo-o por materiais de custo mais baixo. Várias técnicas analíticas como CG, HPLC, espectroscopia NIR, entre outras tem sido empregadas para análise de carboidratos, com o propósito de detectar fraudes. Dentre elas a análise cromatográfica tem se mostrado como a de maior exatidão na autenticidade do produto (PRODOLLIET; HISCHENHUBER, 1998).

A adição de adulterantes em café pode ser determinada por HPLC segundo a literatura, pois, a elevação no teor de xilose total pode estar associada de adição de casca de café e pergaminhos; altos níveis de glicose indicam adulteração por maltodextrina ou caramelo, e concentrações elevadas de frutose, podem indicar adulteração com chicória (BRIANDET; KEMSLEY; WILSON, 1996). Produtos adulterados com cascas de café podem apresentar elevados níveis de manitol e frutose. E produtos adulterados com amido ou açúcar caramelizado têm mostrado altas quantidades de frutose, glicose e sacarose, e elevados níveis de glicose (PRODOLLIET; HISCHENHUBER, 1998).

2.5 QUALIDADE DO CAFÉ

O aroma do café é composto por uma complexa mistura de inúmeros compostos presentes em diferentes concentrações e diferentes poderes odoríficos (BUFFO, CARDELLI-FREIRE, 2004). A qualidade da bebida pode ser afetada por diversos fatores. Dentre estes, pode-se destacar fatores climáticos e condições de armazenamento pós-colheita dos grãos (MARTINS, 2003).

O método de avaliação da qualidade do café mais empregado mundialmente se baseia na avaliação sensorial. Neste método procede-se a seleção de provadores treinados para desenvolver um perfil sensorial de aroma e sabor da bebida através da prova de xícara (DELLA MODESTA et al., 2000; CRISTIANO, 2010). Estudos demonstraram que, de acordo com a classificação sensorial, a qualidade e o corpo da bebida do café arábica não apresentaram alterações após 150 dias de armazenamento convencional (PADUA et. al., 2002).

O sabor doce e desejado da bebida do café está diretamente relacionado com a presença de açúcares dos grãos após o processo de torrefação (RIBEIRO, SALVA, FERREIRA, 2008). Verificou-se que os cafés considerados como de melhor qualidade possuem também os maiores concentrações de açúcares totais, indicando que a quantidade de carboidratos pode ser considerada como um bom marcador químico para a qualidade do café (CHAGAS et. al., 1996, SILVA et al., 2002, SILVA, 1999).

Também em relação à qualidade da bebida, esta pode estar relacionada a outros fatores como a umidade relativa do ar e aos sistemas de colheita e de derriça de pano. Altas umidades relativas do ar aliadas a altas temperaturas, demonstraram ser condições desfavoráveis para a obtenção de um produto de melhor qualidade (CARVALHO, CHAGAS, SOUZA, 1997, THEODORO, 2001, MARTINS, 2003, REINATO, 2006).

Devido à alta complexidade da bebida de café, ao grande número de atributos em questão e à subjetividade de provadores e consumidores, tem sido difícil estabelecer uma definição de qualidade do café (MONTEITO et al. 2005). Desta forma há uma demanda por métodos menos subjetivos de caracterização da qualidade do café, visando atender a crescente demanda do mercado consumidor por produtos de melhor qualidade (PAULI, 2010).

2.6 PLANEJAMENTO DE MISTURAS

O experimento com misturas é feito com dois ou mais componentes misturados, em quaisquer proporções, sendo que uma resposta é obtida para cada conjunto de componentes. As propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes presentes e não da quantidade total da mistura (REIS; ANDRADE, 1996; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Num planejamento de misturas, duas condições devem ser levadas em conta: as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e as proporções dos diversos componentes são dependentes entre si. A soma das proporções numa mistura deve ser sempre 100%. Para especificar a composição da mistura, devem-se fixar as proporções de (*q -1)* componentes, na qual a proporção do último componente será sempre o que faltar para completar 100% (SCHEFFÉ, 1963; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003; BONDARI, 2005).

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo, no qual os vértices correspondem aos componentes puros e as laterais às misturas binárias. Já os pontos situados no interior do triângulo, representam as misturas dos três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta traçada acima do triângulo. (SCHEFFÉ, 1963; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003; BONDARI, 2005).

2.7 ANÁLISE HIERÁRQUICA DE GRUPOS

Cluster Analysis é também um método de agrupamento de dados. O termo *cluster analysis* ou análise de agrupamentos engloba um número de diferentes algoritmos e métodos de agrupamento de objetos de diferentes tipos em categorias ou classes. É uma ferramenta de análise exploratória de dados que tem como objetivo agrupar diferentes dados em grupos de modo a que o grau de associação seja máximo se estes pertencerem ao mesmo grupo e mínima se o contrário (STATSOFT, 2004). No algoritmo do vizinho mais próximo (*k-nearest neighbor*), a distância entre dois *clusters* é determinada pela distância dos dois objetos mais próximos nos diferentes *clusters*. Esta regra irá, de certa forma ligar objetos de modo a formarem *clusters* e os *clusters* resultantes tendem a representar

longas cadeias. O algoritmo começa com *k clusters* aleatórios, movendo depois os objetos entre esses *clusters,* com o objetivo de minimizar a variabilidade nos *clusters* e maximizar a variabilidade entre *clusters* (MILLER et al., 2005). A representação gráfica dos objetos de acordo com o seu grau de semelhança designa-se por dendrograma.

2.8 ACP – ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise de Componentes Principais (ACP) é um método matemático qualitativo de reorganizar informação de um conjunto de dados de amostragem. Torna-se muito útil quando o conjunto de amostras possui informação de um grande número de variáveis. O que um ACP faz é descobrir novas variáveis, os componentes principais (CP), que consigam reunir a maioria da variabilidade dos dados. Cada componente principal é calculado de forma a reter a maior quantidade de variância presente nas variáveis originais. Isto permite descrever a informação com consideravelmente menos variáveis do que as originalmente presentes (DAVIES, FEARN, 2004).

Uma ACP reside numa decomposição de vetores próprios da matriz de covariância ou correlação dos dados originais (WISE et al., 2003).

O primeiro CP é a direção através dos dados que captura a maior fração de variabilidade destes dados. O segundo e o terceiro CPs são ortogonais em relação ao CP anterior e descrevem a maior fração da variabilidade restante. Uma vez que sabemos as direções dos CPs, é possível expressar os valores das amostras individuais em termos de CPs como somatórios lineares destes multiplicados por coeficientes que descrevem o peso (*loadings*) de cada CP. Estes novos valores (coeficientes) são os *scores* e cada amostra terá um *score* para cada CP (tal como teria um valor de absorvância para cada comprimento de onda nos dados originais) (DAVIES, FEARN, 2004). Estes *scores* podem ser representados graficamente em um Mapa de Componentes Principais (*score plot*). Uma vez que, na maioria dos casos uma grande parte da variância é retida nos primeiros componentes principais, os dados após um *PCA* podem ser representados em um mapa de componentes principais em duas ou três dimensões, descrevendo a maioria da informação presente nos dados e facilitando a sua interpretação (OTTO, 1999).

3 OBJETIVOS

3.1 GERAIS

Caracterizar as amostras de café premiadas com relação à concentração de carboidratos totais, estabelecendo valores de referência que possibilitem por métodos químicos mais objetivos, a verificação da qualidade do café relacionando ao plantio, processamento e à sua classificação sensorial.

3.2 ESPECÍFICOS

- Aplicar a metodologia proposta pela a ISO 11292 para a determinação de carboidratos totais em amostras de cafés: premiadas (antes e após a torração), e de café torrado e moído comerciais;
- Estabelecer uma relação qualitativa e quantitativa pelo perfil cromatográfico e valores de referência de carboidratos totais para as amostras de café cru e torrado premiadas;
- Estabelecer possíveis correlações entre a concentração de carboidratos totais nas amostras e a região de plantio, bem como o tipo de solo;
- Avaliar a influência do grau de torração para as torras clara, média e escura e a mistura entre elas, seguindo um planejamento Simplex-centróide, sobre a concentração dos carboidratos totais (manitol, arabinose, galactose, glicose, xilose, manose e frutose) para uma mesma amostra de café;
- Aplicar métodos quimiométricos de análise multivariada que permitam obter o máximo número de informações a cerca das amostras analisadas com relação á suas concentrações de carboidratos totais;
- Comparar as amostras de café premiado torradas com amostras de café torrado comerciais, a fim de investigar a cerca de possíveis diferenças e semelhanças.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

As amostras de cafés considerados de boa qualidade foram selecionadas por meio de sua premiação nos Concursos Café Qualidade Paraná de 2012 e 2013 referentes às safras de 2011/2012 e 2012/2013 respectivamente. Após a coleta das amostras procedeu-se a moagem dos grãos crus em moedor (Arbel MCF55, São José do Rio Preto, Brasil) utilizando nitrogênio líquido como agente refrigerante, a fim de minimizar processos oxidativos e degradação térmica. A amostra pulverizada foi posteriormente peneirada em granulometria inferior a 24 mesh. A umidade das amostras foi determinada utilizando analisador de umidade por infravermelho (IV 2000, GEHAKA, SP, Brasil). As amostras classificadas como de torração clara média e escura foram torradas em torrador convencional e definidas segundo experiência e pela cor visual aparente. As medidas da coloração das amostras de cafés torrados premiados foram determinadas utilizando colorímetro Konica Minolta CR-400.

4.2 REAGENTES E PADRÕES

Foram utilizados como solventes para as etapas de extração e preparo da fase móvel: hidróxido de sódio (Fisher, EUA e Isosol, Brasil), ácido clorídrico (Biotec, Brasil) de grau p.a. A água empregada no preparo de padrões e soluções foi purificada e filtrada pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Milford, EUA). As fases móveis foram desgaseificadas sob sonicação e vácuo antes de sua utilização.

Os padrões empregados foram: D(-) – Manitol, D(-) – Arabinose, D(+) – Galactose, D(+) – Glicose, D(+) – Xilose, D(+) – Manose, D(-) – Frutose todos da marca Merck (Alemanha, Darmstadt) com pureza de 99,90%; 99,90%; 98,00%; 99,50%; 99,00%; 99,50%; 99,45% e 99,90%, respectivamente. Devido à grande higroscopicidade dos carboidratos, os padrões foram mantidos em dessecador de vidro, com vácuo e pentóxido de fósforo (Merck, Alemanha, Darmstadt) e foram utilizados somente depois de uma semana de dessecamento.

4.3 SOLUÇÕES PADRÃO

Para o preparo da solução de mistura de padrões de carboidratos estoque pesou-se: 0,0030 g de manitol; 0,0300 g de arabinose; 0,1200 g de galactose; 0,0450 g de glicose; 0,0120 g de xilose; 0,0900 g de manose; 0,0450 g de frutose. As amostras foram colocadas em um balão volumétrico de 100,0 mL e o volume foi completado até a marca com água ultrapura. Sonicou-se a solução por 10 minutos em banho ultrassônico.

A identificação e quantificação dos carboidratos foram realizadas, com base nos tempos de retenção dos componentes eluídos da coluna, comparados às concentrações conhecidas de padrões externos individuais.

Para a quantificação dos carboidratos nas amostras, injetou-se uma mistura de padrões analíticos 10% (v/v), tomando-se 10,0 mL da solução padrão estoque com uma pipeta volumétrica e adicionou-se a um balão volumétrico de 100,0 mL completando-se até a marca com água ultrapura. Esta mistura de padrões corresponde as seguintes concentrações em relação aos 0,3000 g de amostra: 0,10% (m/m) de manitol; 1,00% (m/m) de arabinose; 4,00% (m/m) de galactose; 1,50% (m/m) de glicose; 0,40% (m/m) de xilose; 3,00% (m/m) de manose; 1,50% (m/m) de frutose.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS

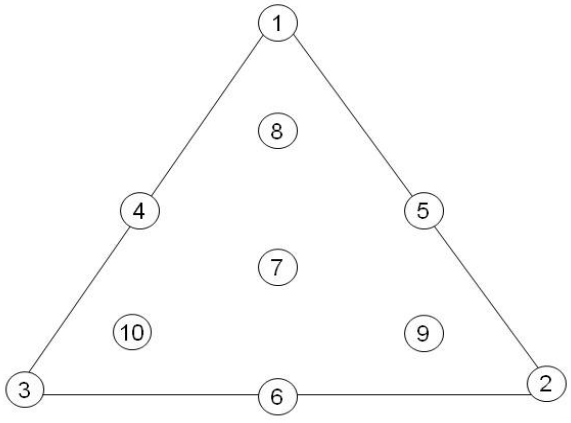
As análises dos carboidratos: manitol, arabinose, galactose, glicose, xilose, manose e frutose foram realizadas utilizando o método descrito na Norma Padrão Internacional da ISO 11292. O preparo se deu por pesagem de diferentes proporções de amostras, de forma sempre a atingir 0,3000 g em base seca. Após pesadas, as amostras foram transferidas para um erlenmeyer de 500 mL com tampa rosqueável. Adicionaram-se 50 mL de ácido clorídrico 1,00 mol L^{-1}, aqueceu-se a solução em banho-maria termostatizado com tampa a 85°C por 150 minutos, agitando manualmente a cada 30 minutos. A solução foi resfriada em água corrente até a temperatura ambiente e filtrada através de papel pregueado em balão volumétrico de 100,0 mL completando-se com água ultrapura. A solução foi passada por cartucho C_{18} (Waters, Milford, EUA), pré-condicionado com metanol e água ultrapura, e por membrana 0,22 µm de éster de celulose (Sartorius AG, Goettingen,

Germany). O filtrado coletado em frasco de 4 mL foi armazenado sob refrigeração até o momento da injeção das amostras no sistema cromatográfico (HPLC-HPAE-PAD).

4.5 Estudo da Variação da Concentração de Carboidratos Totais Com Relação ao Grau de Torração

O estudo da variação da concentração de carboidratos totais com relação ao grau de torração foi realizado segundo um planejamento experimental de misturas do tipo Simplex-centróide (Figura 2), representado por um triângulo equilátero - no qual seus vértices correspondem aos graus de torração: (1) clara (2) média e (3) escura; as arestas às misturas binárias de mesma proporção; o ponto central à mistura ternária de proporções iguais e três pontos axiais nas proporções de 4:1:1; 1:4:1; 1:1:4, totalizando 10 diferentes composições de misturas que foram codificadas de 1 a 10. O preparo se deu por pesagem de diferentes proporções de amostras nos respectivos graus de torração de forma sempre a atingir 0,3000 g em base seca. Para calcular os efeitos, bem como, para a modelagem de resposta utilizou-se o programa STATISTICA 8.0.

Figura 2 - Planejamento de misturas do tipo Simplex-centroide para três componentes



4.6 AGRUPAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fim de extrair o máximo de informação presente nas respostas obtidas, recorreu-se a técnicas estatísticas de análise multivariada, e as concentrações dos sete diferentes tipos de carboidratos presentes em cada amostra, foram utilizadas como variáveis analíticas. O fato de ter sido verificada a existência de correlação entre as mesmas, possibilitou a aplicação de análises de agrupamento hierárquico e análise de componentes principais (ACP). A análise de agrupamento hierárquico foi realizada pelo método de *Single linkage* e a separação dos grupos foi realizada nos pontos de máxima distância Euclidiana.

As análises foram realizadas com o auxílio do Programa STATISTICA 8.0

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONCENTRAÇÃO DE CARBOIDRATOS EM CAFÉ ARÁBICA CRU

As amostras de cafés crus premiados pela boa qualidade sensorial pelo Concurso Café Qualidade Paraná 2012 e 2013, foram analisadas com relação á concentração de carboidratos totais. Para uma melhor compreensão os resultados das amostras provenientes dos dois Concursos foram discutidos primeiramente de maneira individual, visando-se chegar a uma conclusão geral a respeito das possíveis características em comum existentes entre os grupos de amostras. As concentrações de carboidratos referentes às amostras do Concurso da safra de 2011/2012 estão expressas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de carboidratos (g/100 g B. S.) totais das amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2012 (n=2).

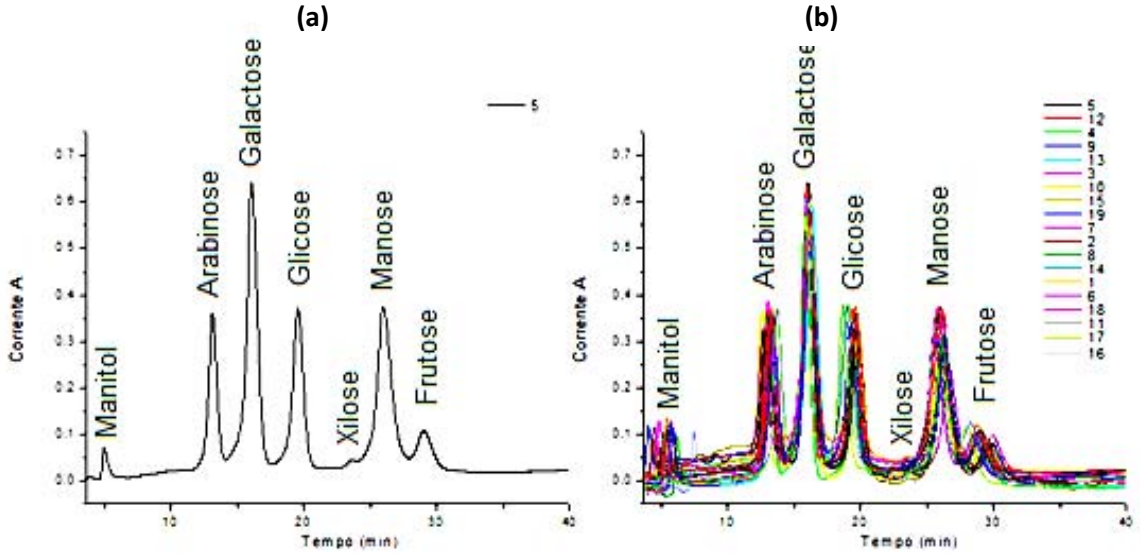
Amostra	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose	Local	Tipo de solo
05	0,34 ± 0,05	3,13 ± 0,23	7,24 ± 0,47	3,89 ± 0,13	0,06 ± 0,00	7,00 ± 0,55	2,60 ± 0,03	Cambé	Argiloso
12	0,14 ± 0,04	2,88 ± 0,25	6,75 ± 0,50	4,04 ± 0,03	0,05 ± 0,00	6,36 ± 0,24	2,57 ± 0,06	Grandes Rios	Latossolo
04	0,32 ± 0,01	2,23 ± 0,00	5,73 ± 0,30	3,16 ± 0,00	0,06 ± 0,00	4,91 ± 0,06	2,18 ± 0,02	Cianorte	Arenoso
09	0,63 ± 0,08	3,07 ± 0,10	6,49 ± 0,02	3,77 ± 0,05	0,06 ± 0,01	6,12 ± 0,20	2,29 ± 0,06	Grandes Rios	Argiloso
13	0,45 ± 0,00	2,97 ± 0,06	6,23 ± 0,34	3,23 ± 0,04	0,05 ± 0,01	5,71 ± 0,86	2,29 ± 0,12	Curiúva	Argiloso
03	0,59 ± 0,02	3,13 ± 0,00	6,41 ± 0,11	3,76 ± 0,01	0,04 ± 0,01	6,28 ± 0,21	2,04 ± 0,09	Carlópolis	Misto
10	0,21 ± 0,00	3,55 ± 0,07	7,05 ± 0,01	4,73 ± 0,23	0,09 ± 0,02	6,62 ± 0,14	3,19 ± 0,46	Cornélio Procópio	Argiloso
15	0,43 ± 0,01	3,11 ± 0,26	5,93 ± 0,33	4,10 ± 0,02	0,07 ± 0,00	5,42 ± 0,23	3,20 ± 0,06	Apucarana	Argiloso
19	0,52 ± 0,02	2,85 ± 0,02	6,39 ± 0,45	3,91 ± 0,01	0,04 ± 0,02	5,70 ± 0,33	2,95 ± 0,10	Londrina	Argiloso
08	0,48 ± 0,01	2,94 ± 0,12	5,28 ± 0,05	4,24 ± 0,06	0,06 ± 0,01	4,91 ± 0,04	2,94 ± 0,12	Jesuítas	Argiloso
14	0,49 ± 0,01	2,74 ± 0,11	5,36 ± 0,01	3,72 ± 0,21	0,04 ± 0,01	5,36 ± 0,27	2,34 ± 0,10	Jandaia do sul	Argiloso
01	0,58 ± 0,02	2,80 ± 0,18	5,85 ± 0,29	3,96 ± 0,16	0,05 ± 0,02	5,62 ± 0,41	2,46 ± 0,09	Rolândia	Argiloso
06	0,60 ± 0,05	2,60 ± 0,01	5,46 ± 0,06	3,93 ± 0,04	0,04 ± 0,01	5,15 ± 0,13	2,55 ± 0,01	Jesuítas	Argiloso
18	0,47 ± 0,00	3,38 ± 0,04	7,04 ± 0,16	4,32 ± 0,09	0,03 ± 0,00	6,88 ± 0,23	2,11 ± 0,15	Santo Antônio	Argiloso
11	0,70 ± 0,06	3,25 ± 0,06	6,76 ± 0,01	4,11 ± 0,01	0,02 ± 0,00	6,05 ± 0,27	2,42 ± 0,03	Apucarana	Argiloso
02	0,45 ± 0,01	2,81 ± 0,02	5,38 ± 0,11	3,51 ± 0,09	0,08 ± 0,01	4,69 ± 0,04	2,42 ± 0,05	Grandes Rios	Latossolo
07	0,37 ± 0,05	2,68 ± 0,06	5,44 ± 0,17	4,22 ± 0,20	0,07 ± 0,01	4,72 ± 0,29	2,57 ± 0,06	Mandaguari	Argiloso
17	0,64 ± 0,00	3,38 ± 0,12	5,98 ± 0,37	3,80 ± 0,02	0,06 ± 0,02	5,52 ± 0,59	2,72 ± 0,39	Congoinhas	Latossolo
16	0,53 ± 0,01	3,35 ± 0,04	6,31 ± 0,21	4,21 ± 0,05	0,10 ± 0,01	5,38 ± 0,38	3,28 ±0,03	Mandaguari	Argiloso

Resultados representam concentrações médias ± desvio padrão amostral referente à matriz em base seca (B.S.).

O estudo da matriz cru do café é vantajoso pelo fato de estudá-la de forma natural, evitando que alterações devido a processos químicos ocorram e consequentemente influenciem no estudo, já que é difícil controlar todas as variáveis em um processo de torração.

Para a matriz de café cru referente ás amostras ao Concurso Qualidade Paraná 2012 (Tab. 1), os carboidratos presentes em maiores quantidades foram galactose e manose, com concentrações variando de 5,28 (g/100 g B. S.) ± 0,05 a 7,24 (g/100 g B. S.) ± 0,47 e 4,72 (g/100 g B. S.) ± 0,29 a 7,00 (g/100 g B. S.) ± 0,55, respectivamente, enquanto que a xilose e o manitol apresentaram os menores valores, que variaram de 0,03 (g/100 g B. S.) ± 0,00 a 0,10 (g/100 g B. S.) ±0,01 e 0,14 (g/100 g B. S.) ± 0,04 a 0,70 (g/100 g B. S.) ± 0,06, respectivamente. Os carboidratos arabinose, glicose e frutose apresentaram valores intermediários e relativamente próximos entre si, e variaram de 2,23 (g/100 g B. S.) ± 0,00 a 3,55 (g/100 g B. S.) ± 0,07; 3,16 (g/100 g B. S.) ± 0,00 a 4,73 (g/100 g B. S.) ± 0,23 e 2,04 (g/100 g B. S.) ± 0,09 a 3,28 (g/100 g B. S.) ± 0,03, respectivamente. Apesar da concentração de carboidratos variar entre todas amostras, essas apresentaram o mesmo perfil cromatográfico – sempre com os mesmos carboidratos (Fig. 3).

Figura 3 - **(a)** Perfil cromatográfico referente à amostra 11F05 e **(b)** sobreposição dos perfis cromatográficos das 19 amostras de cafés crus premiados referentes ao Concurso Café Qualidade Paraná 2012.



Os carboidratos que sofreram a menor variação relativa em suas concentrações (Fig. 4 e Tab. 1) foram galactose (15,65%) e manose (19,45%), enquanto os carboidratos xilose (53,85%) e manitol (67%) apresentaram as maiores variações relativas.

Aplicou-se a análise de correlação entre as concentrações dos sete diferentes carboidratos (Tab. 2).

Tabela 2 - Análise de correlação entre as concentrações dos sete diferentes tipos de carboidratos totais

Variáveis	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose
Manitol	1,00	0,12	-0,21	-0,15	-0,31	-0,16	-0,14
Arabinose	0,12	1,00	**0,63**	**0,58**	0,22	**0,58**	0,44
Galactose	-0,21	**0,63**	1,00	0,31	-0,15	**0,90**	0,05
Glicose	-0,15	**0,58**	0,31	1,00	0,28	0,32	**0,62**
Xilose	-0,31	0,22	-0,15	0,28	1,00	-0,22	**0,58**
Manose	-0,16	0**,58**	**0,90**	0,32	-0,22	1,00	-0,05
Frutose	-0,14	0,44	0,05	**0,62**	**0,58**	-0,05	1,00

Pela Tabela 2 os carboidratos arabinose, galactose, glicose, xilose, manose e frutose, apresentavam-se correlacionados entre si em níveis relativamente elevados. Isto indica que estes dados podem fornecer resultados mais precisos quando estudados de forma multivariada, sendo possível a obtenção de informações sobre a existência de possíveis interações sinérgicas e coeficientes de modelo mais precisos (BREITKREITZ, 2007).

Os carboidratos galactose e manose são hexoses e, portanto apresentam estruturas químicas bastante semelhantes entre si, diferindo apenas com relação à posição do grupamento hidroxila. Portanto, esta maior correlação entre tais carboidratos pode estar associada a seus processos de formação, podendo ocorrer em rotas sintéticas semelhantes ou possivelmente originárias do mesmo precursor químico, a partir das reações metabólicas da planta de café (LEHNINGER; NELSON; COX; 1995).

Realizando-se o corte na maior distância Euclidiana, mostrada pela reta com seta (Fig. 4), as análises de agrupamento hierárquico (Fig. 5) e componentes principais (Fig. 6), considerando a concentração média dos diferentes carboidratos, revelaram a existência de três grandes grupos, entre as amostras.

Figura 4 - Representação das distâncias Euclidianas da análise de agrupamento hierárquico pelo método *Single linkage*, com corte na maior distância representado pela linha com a seta

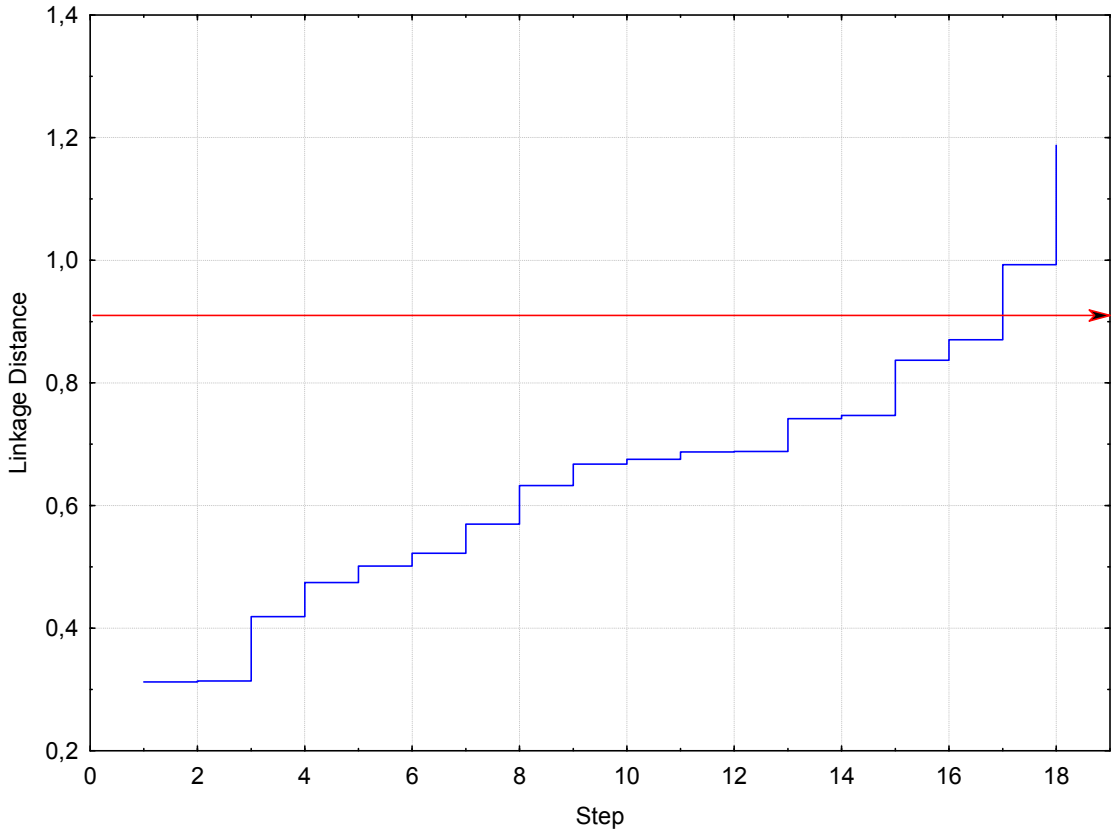


Figura 5 - Dendrograma para as amostras de cafés premiados considerando a concentração média de carboidratos totais nas amostras

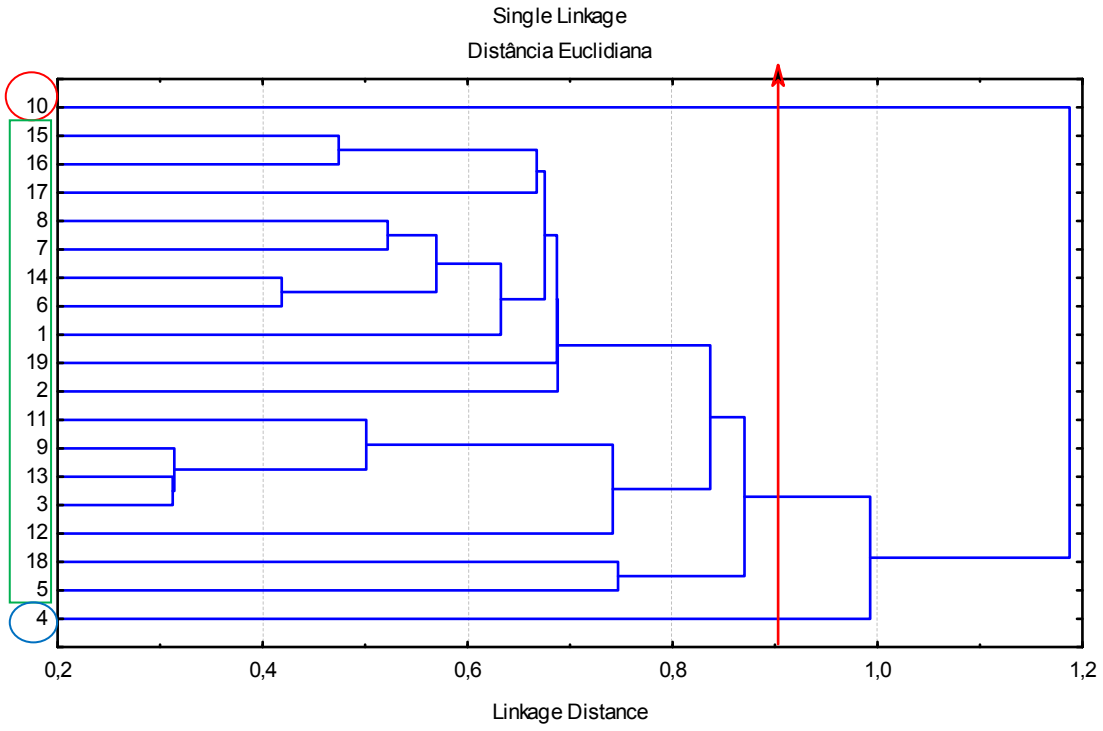
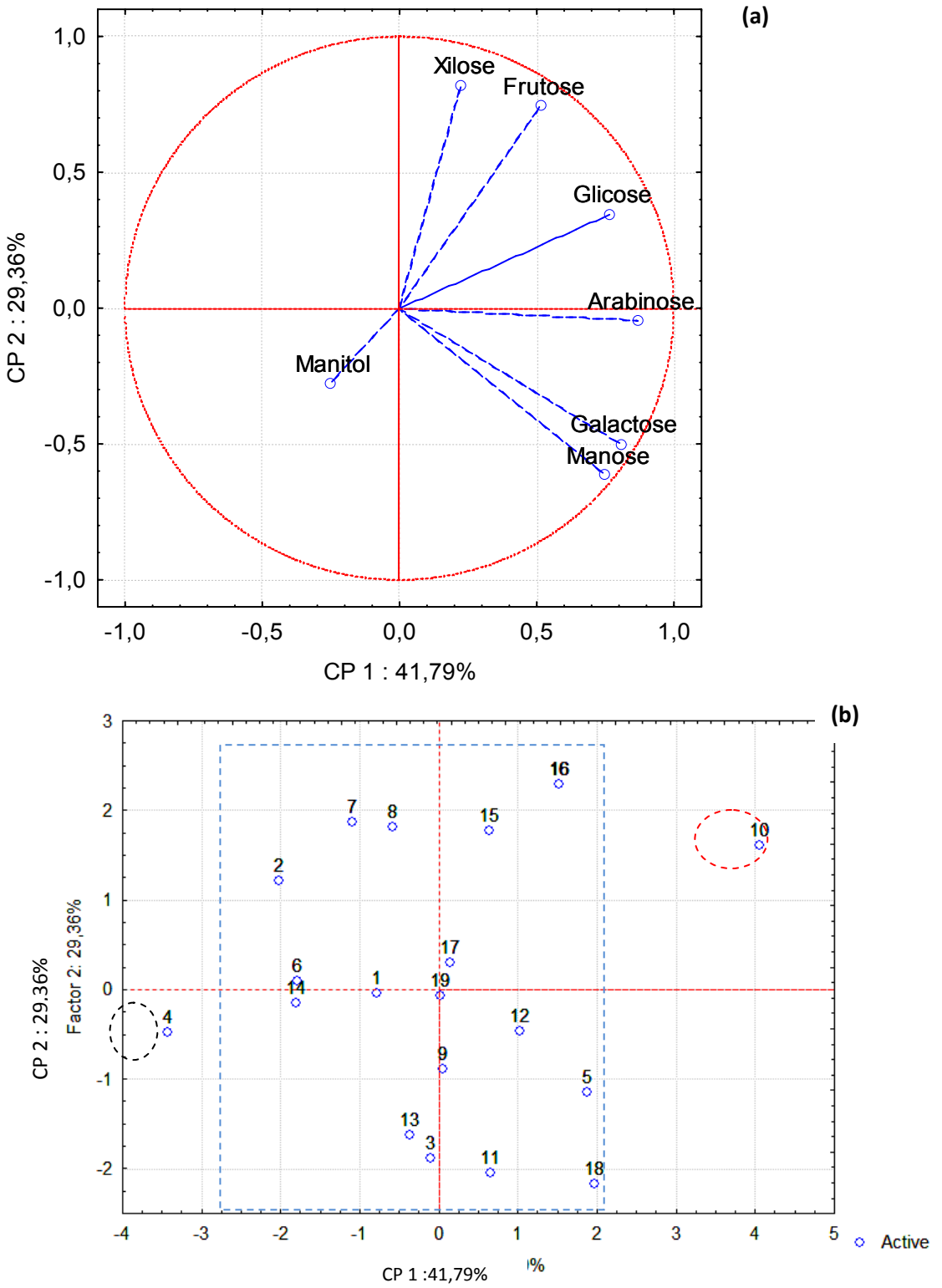


Figura 6 - Projeção das variáveis **(a)** e dispersão das amostras **(b)** nos CP 1 e 2



Os componentes 1 e 2 explicam juntos 71,15% da variância dos dados (Fig. 6a). Analisando a projeção das variáveis nos componentes 1 e 2 (Fig. 6a), os parâmetros de maior importância no eixo horizontal (*CP1*) com escores positivos e negativos, foram glicose e arabinose respectivamente, caracterizando

desta forma amostras com as maiores concentrações combinadas destes carboidratos, enquanto frutose e xilose foram os parâmetros de maior importância no eixo vertical (*CP2*). As variáveis - galactose e manose apresentaram escores negativos e mantiveram-se em posição intermediária entre os componentes 1 e 2, enquanto o manitol não apresentou correlação com nenhuma das variáveis. Os resultados da Figura 6 apresentam coerência com as concentrações da Tabela 1. A amostra 16 contém os maiores concentrações de xilose e frutose. Já a amostra 18 apresentou as maiores concentrações combinadas de galactose e manose, enquanto a amostra 2 apresentou as menores concentrações combinadas destes carboidratos, o que justifica os valores de escores apresentados pelas amostras na Figura 6b. Assim, amostras com os maiores valores das respectivas variáveis foram mais agrupadas na mesma direção, enquanto amostras com menores concentrações das respectivas variáveis foram posicionadas na direção oposta.

As amostras 4 e 10 foram posicionadas em grupos distintos aos das demais amostras (Fig. 6b). Este fato pode ser explicado pelo fato da amostra 4, ser a única proveniente de solo arenoso, apresentando menores valores combinados de frutose e glicose, e valores relativamente baixos de galactose e manose, portanto, a menor concentração de carboidratos totais entre todas as amostras. Para a amostra 10, de solo argiloso, os escores foram posicionados na direção das variáveis glicose e frutose, este resultado concorda com os dados obtidos experimentalmente.

As concentrações de carboidratos das amostras de café premiadas no Concurso Café Qualidade Paraná safra 2013 estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração de carboidratos totais (g/100 g B. S.) das amostras de café cru premiadas no Concurso Café Qualidade Paraná 2013 (n=2)

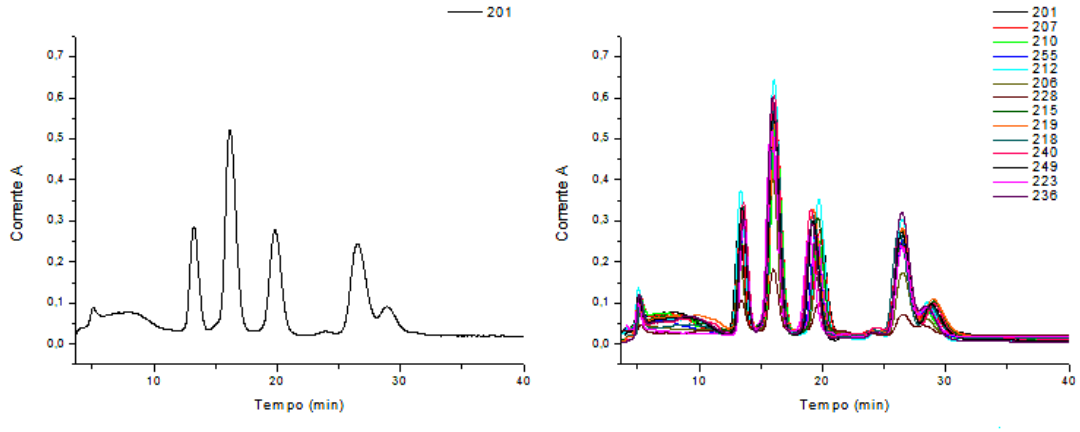
Amostra	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose	Local	Classificação no Concurso
212	0,75±0,00	3,49±0,02	7,58±0,02	5,09±0,02	0,18±0,00	6,48±0,01	4,82±0,01	São Ger. da Serra	5
223	0,54±0,00	2,80±0,27	5,96±0,35	3,55±0,36	0,09±0,01	4,99±0,06	2,95±0,51	São Ger. da Serra	10
201	0,26±0,07	3,44±0,04	7,60±0,02	3,97±0,01	0,14±0,03	5,92±0,01	3,13±0,41	Cornélio Procópio	1
207	0,61±0,02	3,28±0,18	7,27±0,37	3,67±0,25	0,13±0,01	5,96±0,09	2,85±0,01	Cornélio Procópio	3
210	0,60±0,17	2,99±0,05	6,87±0,38	2,89±0,07	0,12±0,01	5,76±0,25	1,43±0,32	Cornélio Procópio	4
255	0,82±0,02	3,09±0,09	7,65±0,06	3,22±0,12	0,09±0,03	6,45±0,03	1,89±0,09	Cornélio Procópio	15
206	0,51±0,00	2,97±0,04	6,87±0,03	3,53±0,20	0,08±0,00	7,15±0,03	2,22±0,02	Rolândia	2
228	0,23±0,03	1,11±0,24	2,57±0,42	1,49±0,31	0,11±0,01	1,56±0,69	1,13±0,26	Carlópolis	11
215	0,59±0,01	3,28±0,00	7,87±0,02	3,65±0,08	0,11±0,00	7,63±0,13	3,15±0,20	Sta. Cecília do Pavão	6
219	0,67±0,06	3,30±0,21	6,63±0,40	5,42±0,22	0,08±0,03	6,33±0,17	3,85±0,04	Nova Fátima	8
236	0,73±0,11	2,93±0,02	7,77±0,06	4,90±0,09	0,12±0,03	7,44±0,18	1,77±0,10	Sto. Ant. da Platina	12
218	0,54±0,09	3,31±0,11	6,81±0,93	5,88±0,07	0,13±0,00	5,98±0,07	4,22±0,11	Rib. Claro	7
240	0,58±0,09	3,45±0,09	7,43±0,11	6,08±0,16	0,12±0,00	6,33±0,82	4,88±0,50	Rib. Claro	13
249	0,55±0,03	3,24±0,00	7,35±0,37	5,58±0,09	0,13±0,01	6,12±0,55	4,44±0,01	Rib. Claro	14

Valores expressos em gramas por 100 gramas ± desvio padrão de cada carboidrato em relação à massa da referente amostra em base seca (g/ 100 g B. S.).

Os carboidratos que apresentaram maiores concentrações na matriz do café pela Tabela 3, tiveram valores semelhantes, seguindo a mesma tendência nos 2 Concursos, apresentando novamente - galactose e manose com porcentagens que variaram de: 5,96 (g/100 g B. S.) ±0,35 a 7,87 (g/100 g B. S.) ± 0,02 e 4,99 (g/100 g B. S.) ± 0,06 a 7,63 (g/100 g B. S.) ± 0,13, respectivamente. Enquanto, os carboidratos manitol e xilose, apresentaram as menores concentrações que variaram de: 0,26 (g/100 g B. S.) ± 0,07 a 0,82 (g/100 g B. S.)± 0,02 e 0,08 (g/100 g B. S.)± 0,00 a 0,18 (g/100 g B. S.)± 0,00, respectivamente. Os carboidratos arabinose, glicose e frutose apresentaram valores intermediários que variaram de: 2,80 (g/100 g B. S.) ± 0,27 a 3,49 (g/100 g B. S.) ± 0,02; 2,89 (g/100 g B. S.) ± 0,07 a 6,08 (g/100 g B. S.) ± 0,16 e 1,43 (g/100 g B. S.) ± 0,32 a 4,88 (g/100 g B. S.) ± 0,50, respectivamente. Pode-se observar ainda na Tabela 3 que a amostra 228,

pertencente à região de Carlópolis apresentou valores de carboidratos muito abaixo das concentrações médias encontradas nas demais amostras. Portanto, não se considerou os valores da mesma para descrever a variação entre as concentrações máximas e mínimas nas amostras de cafés crus premiados. Todas as amostras apresentaram o mesmo perfil cromatográfico qualitativo, diferindo-se apenas quantitativamente em termos de carboidratos (Fig. 7).

Figura 7 - **(a)** Perfil cromatográfico da amostra de café cru premiado 201 e **(b)** sobreposição das 14 amostras de cafés crus premiados no concurso Café Qualidade Paraná 2013



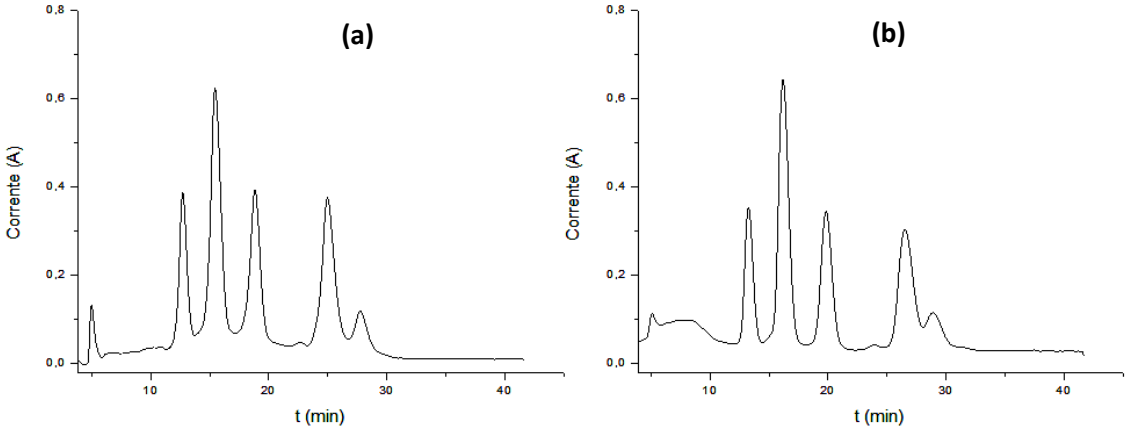
As amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2012 (Fig. 4) apresentaram o mesmo perfil cromatográfico das amostras premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2013 (Fig. 7). Isto indica que, um café premiado pela boa qualidade sensorial, pode ser representado pelo perfil cromatográfico da Figura 8, e os valores médios de referência que puderam ser estabelecidos pelas concentrações de seus carboidratos totais estão contidos na Tabela 4.

Tabela 4. - Concentrações médias de referência para carboidratos totais de uma amostra de cafés crus premiados, considerando os valores obtidos em todas as amostras analisadas – safra 2011/2012 (Concurso 2012) e safra 2012/2013(Concurso 2013).

	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose
Concentração média (g/100g B.S.)	0,52	3,01	6,47	4,04	0,08	5,84	2,78
Desvio padrão (±)	0,16	0,45	1,05	0,89	0,04	1,09	0,88

Assim os valores contidos na Tabela 4, podem ser tidos como referência para a caracterização de um café de boa qualidade, com relação a sua concentração de carboidratos totais.

Figura 8 - Perfil cromatográfico referente às concentrações médias dos sete diferentes tipos de carboidratos das amostras de cafés crus premiados nos Concursos Café Qualidade Paraná **(a)** 2012 e **(b)** 2013



O sistema cromatográfico inerte de PEEK empregou: bomba 10 LC-10Ai na vazão de 0,8 mL min^{-1} de eluente NaOH 1,4 mmol L^{-1} e 300,0 mmol L^{-1} para regeneração da coluna; válvula Valco de 10 vias; pré-coluna e coluna CarboPac-PA1 a 28^{o}C; uma cela ED-50-Au e o potenciostato Autolab PGSTAT 30, aplicando amperometria pulsada no formato de onda: + 0,20 V (400 ms); + 0,65 V (200 ms) e - 0,20 V (400 ms).

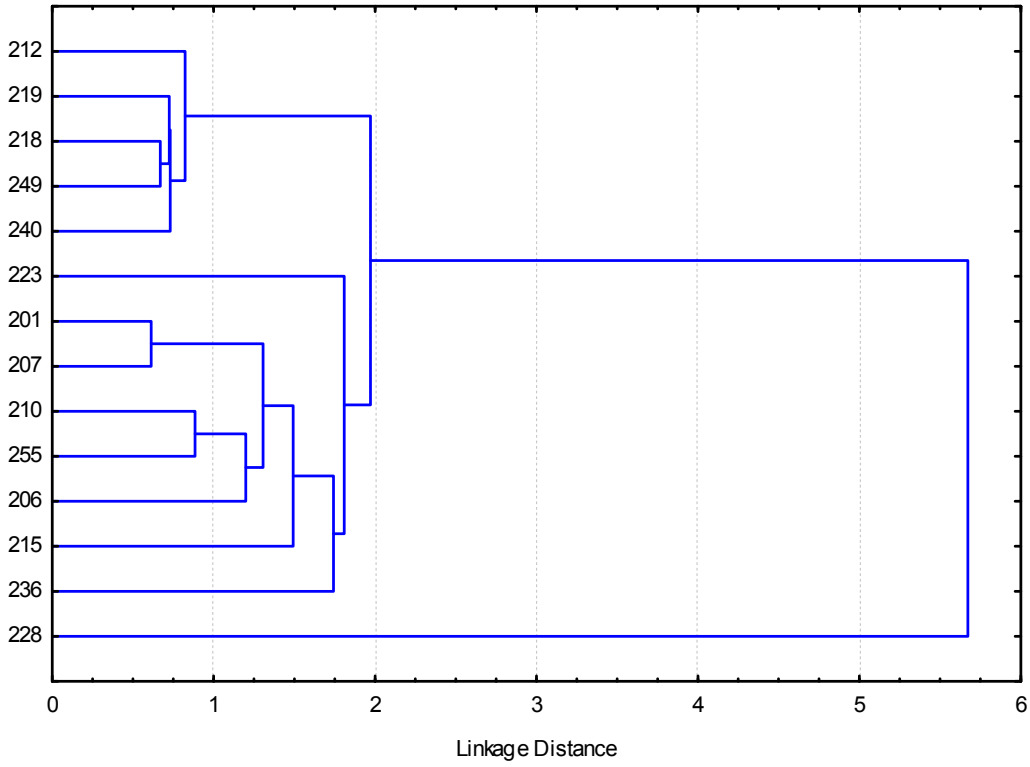
A análise de correlação entre as concentrações de carboidratos das amostras de cafés crus premiados no Concurso de 2013 (Tab. 5), também revelou a existência de coeficientes de correlação significativos entre as variáveis, indicando que os dados podem ser mais bem estudados de forma multivariada.

Tabela 5 - Análise de correlação da concentração de carboidratos totais das amostras de cafés premiadas no concurso Café Qualidade Paraná 2013

	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose
Manitol	1,00	**0,52**	**0,63**	0,31	-0,03	**0,64**	0,11
Arabinose	**0,52**	1,00	**0,93**	**0,72**	0,28	**0,84**	**0,64**
Galactose	**0,63**	**0,93**	1,00	0,56	0,19	**0,93**	0,39
Glicose	0,31	**0,72**	**0,56**	1,00	0,38	**0,54**	**0,84**
Xilose	-0,03	0,28	0,19	0,38	1,00	0,03	**0,50**
Manose	**0,64**	**0,84**	**0,93**	**0,54**	0,03	1,00	0,31
Frutose	0,11	**0,64**	0,39	**0,84**	**0,50**	0,31	1,00

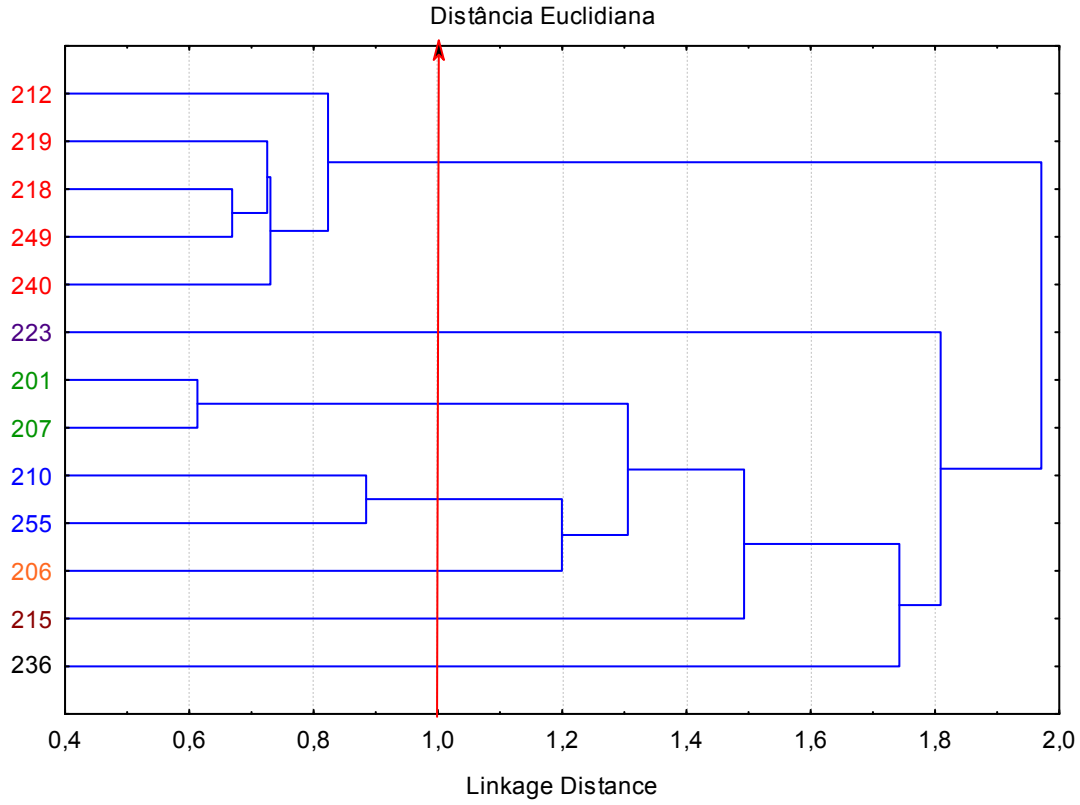
A análise de agrupamento hierárquico (Fig. 9) revelou e existência de dois grandes grupos, resultado esperado pelo fato da amostra 228 ter apresentado valor de carboidratos totais, bem abaixo da média das demais amostras.

Figura 9 - Análise de agrupamento hierárquico referente às médias das concentrações de carboidratos livres das amostras de cafés crus premiados no Concurso Café Qualidade Paraná 2013



Devido a esta diferença relativamente grande entre as concentrações de carboidratos totais da amostra 228 em relação às demais amostras, uma análise de agrupamento hierárquico desconsiderando a amostra 228 foi realizada, a fim de se obter uma melhor visualização dos grupos. O resultado dessa análise está expresso na Figura 10.

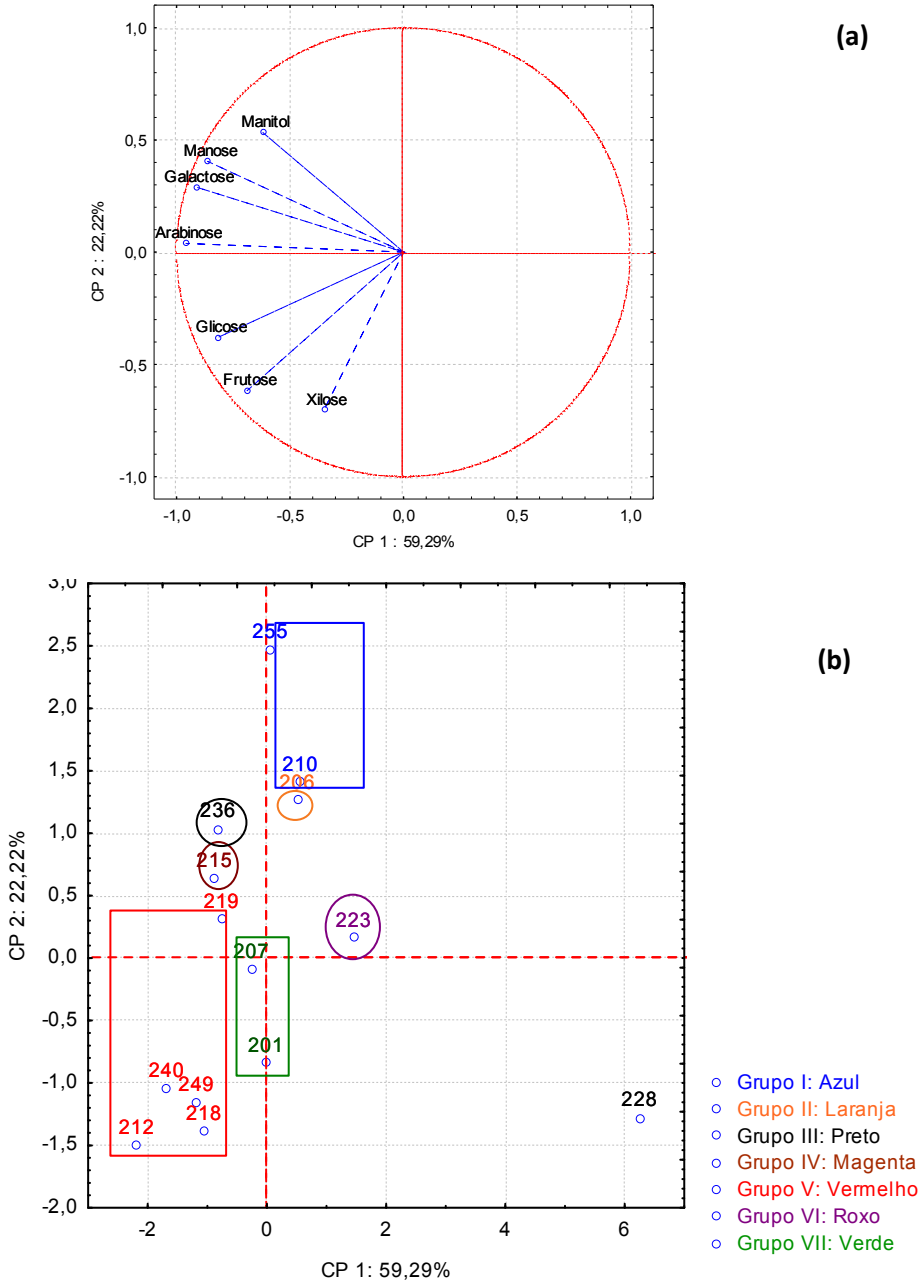
Figura 10 - Análise de agrupamento hierárquico referente às médias das concentrações de carboidratos totais das amostras de café cru premiadas no Concurso Café Qualidade Paraná 2013, exceto amostra 228



Realizando-se um corte no dendrograma (Fig. 10) na maior distância Euclidiana existente entre os grupos, correspondente a 1,0, há 7 grupos de amostras distintos. As amostras que apresentaram o maior nível de similaridade entre si foram às amostras 212, 219, 218, 249 e 240 (representadas em vermelho na Fig. 11b). As amostras 218, 240 e 249 são provenientes da região de Ribeirão Claro, apresentando coerência com o resultado obtido das amostras premiadas no Concurso de 2012, demonstrando que o tipo de solo e o local de plantio, podem influenciar significativamente nas concentrações de carboidratos totais na matriz do café. Fato semelhante ocorre nas amostras 201 e 207 (grupo verde); e 210 e 255 (grupo azul) classificadas no mesmo grupo e provenientes de região de Cornélio Procópio.

A análise de componentes principais (Fig. 11) permite uma melhor visualização do agrupamento das amostras considerando a concentração de carboidratos totais.

Figura 11 - Projeção das variáveis **(a)** e das amostras **(b)** nos componentes 1 e 2



Os componentes 1 e 2 explicam juntos 81,51% da variância dos dados (Fig. 11a). Analisando a projeção das variáveis nos componentes 1 e 2 (Fig. 11a), percebe-se a correlação de todas as variáveis. O parâmetro de maior importância no eixo horizontal (*CP 1*) com escore negativo foi arabinose, caracterizando desta forma amostras com as maiores concentrações deste carboidrato. Os carboidratos manose, galactose e manitol apresentaram-se em posições intermediárias aos eixos no 2º quadrante do círculo unitário e, portanto, com escores positivos, em relação ao eixo vertical. Já os carboidratos glicose,

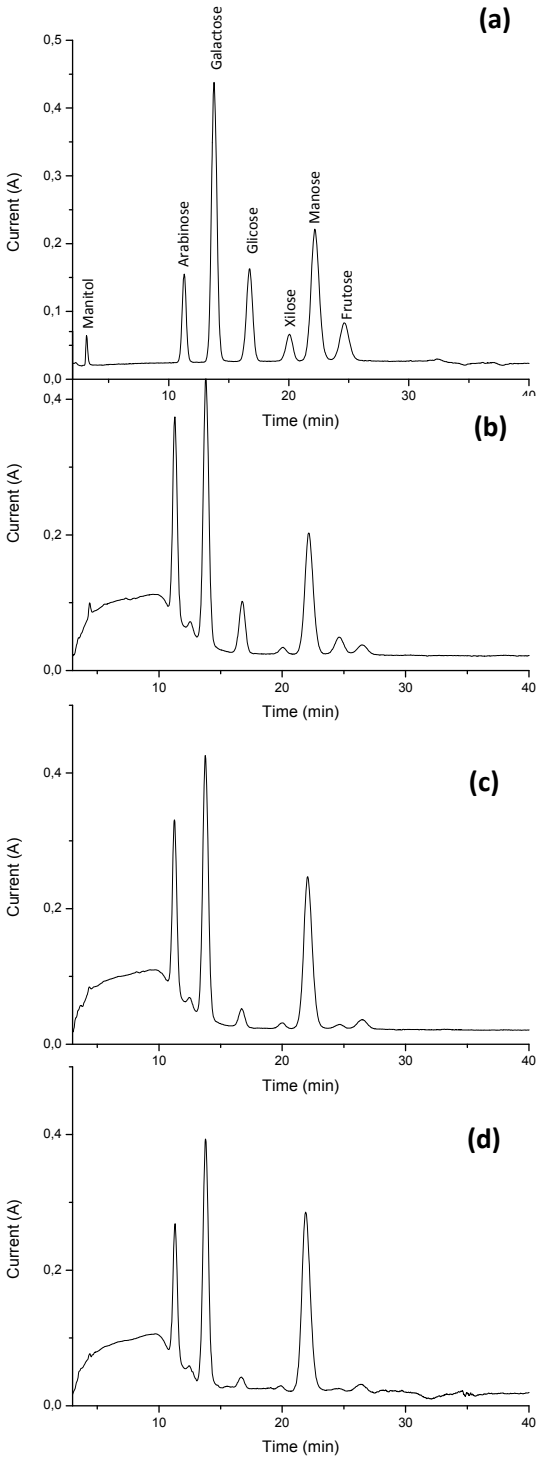
frutose e xilose, foram classificados em posição intermediária aos eixos no 3º quadrante apresentando portanto, escores negativos.

Os resultados da Figura 11 apresentam coerência com as concentrações da Tabela 3, sendo que a amostra 212 apresentou as maiores concentrações combinadas de xilose e frutose, assim como a amostra 16 (Fig. 6) contém as maiores concentrações de xilose e frutose, a amostra 2 apresentou as menores concentrações combinadas de galactose e manose, o que justifica os valores de escores apresentados pelas amostras na Figura 11b. Assim, as amostras com as maiores concentrações de um respectivo carboidrato foram posicionadas na direção do eixo desta variável, enquanto amostras com menores concentrações dos respectivos carboidratos foram posicionadas na direção oposta ao eixo da respectiva variável.

5.2 Influência do Grau de Torração Sobre a Concentração de Carboidratos Totais

A Figura 12 mostra os cromatogramas do padrão analítico 10% (v/v) e das amostras referentes aos graus de torração: clara, média e escura, dos vértices do triângulo experimental do delineamento Simplex-centróide.

Figura 12 - Cromatogramas do **(a)** padrão analítico 10% (v/v) e amostras de café arábica - torração: **(b)** clara **(c)** média e **(d)** escura



A Tabela 6 apresenta os valores de concentração obtidos para cada um dos sete monossacarídeos detectados e os respectivos ensaios do planejamento Simplex-centróide.

Tabela 6 - Delineamento Simplex-centróide composto do café arábica em três diferentes graus de torração e suas respectivas concentrações de carboidratos totais

	Proporção dos diferentes graus de torração nas amostras			Concentração de carboidratos (g/100 g B. S.)						
ENSAIO	CLARA	MÉDIA	ESCURA	MANITOL	ARABINOSE	GALACTOSE	GLICOSE	XILOSE	MANOSE	FRUTOSE
1	1,00	0,00	0,00	N.D.	2,29	3,71	0,80	0,08	2,74	0,57
2	0,00	1,00	0,00	N.D.	1,95	3,68	0,26	0,07	3,52	N.D.
3	0,00	0,00	1,00	N.D.	1,49	3,39	0,13	0,04	4,17	N.D.
4	0,50	0,50	0,00	N.D.	2,15	3,42	0,52	0,06	2,87	0,33
5	0,50	0,00	0,50	N.D.	2,01	3,58	0,40	0,06	3,54	N.D.
6	0,00	0,50	0,50	N.D.	1,81	3,68	0,23	0,06	3,99	N.D.
7-I	0,33	0,33	0,33	N.D.	2,05	3,47	0,39	0,05	3,29	0,23
7-II	0,33	0,33	0,33	N.D.	2,00	2,96	0,36	0,06	2,70	0,22
8	0,66	0,17	0,17	N.D.	1,86	2,66	0,47	0,06	2,24	0,33
9	0,17	0,66	0,17	N.D.	1,55	2,69	0,18	0,03	2,83	N.D.
10	0,17	0,17	0,66	N.D.	1,97	3,46	0,34	0,07	3,22	N.D.

N.D.: Abaixo do limite de detecção

Os dados contidos na Tabela 6 demonstram que os carboidratos presentes em maiores quantidades na matriz do café torrado, são galactose e manose, respectivamente, enquanto que as menores quantidades foram referentes á xilose, frutose e a glicose. A arabinose manteve valores intermediários, e o carboidrato manitol se manteve abaixo do limite de detecção da técnica.

Pela análise de variância (ANOVA), o efeito dos graus de torração foram significativos em nível de 5% sobre a concentração de carboidratos totais nas amostras de café arábica analisadas, e a partir dos dados contidos na Tabela 6, foi possível construir modelos matemáticos que descrevem a variação de cada carboidrato em misturas ou *blends* de café com diferentes graus de torração (Tab. 7). A validade dos modelos foi testada realizando-se a análise de variância (ANOVA) dos mesmos em nível de 5%, e os resultados desta análise estão expressos na Tabela 8.

Tabela 7 - Modelos polinomiais ajustados para os quatro diferentes tipos de carboidratos e respectivos coeficientes de determinação

Carboidrato	Modelo polinomial	R^2	Ajuste
Arabinose	*2,30c + 1,95m + 1,52e + 4,60 cm(c-m) -6,78 ce(c-e)*	0,840	0,733
Glicose	*0,74c + 0,22m + 0,15e*	0,888	0,860
Manose	*2,55c + 3,42m + 4,21e – 17cme*	0,800	0,703
Frutose	*0,60c + 0,01m – 0,84ce*	0,888	0,840

c,m,e representam a proporção das torrações clara, média e escuras nas amostras.

Os modelos matemáticos foram significativos ($p<0,05$) para descrever a variação da concentração dos carboidratos totais nas misturas de café arábica em diferentes graus de torração (Tab. 8). O erro puro e falta de ajuste não foram significativos ($p<0,05$) para nenhum dos modelos matemáticos obtidos.

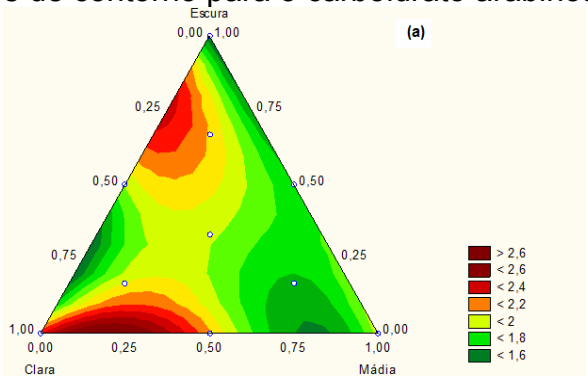
Os modelos matemáticos obtidos (Tab. 7) apresentaram bom ajuste aos dados experimentais (JOKLEGAR, MAY, 1987) para todos os carboidratos totais, com exceção da xilose e da galactose, provavelmente por apresentar valores muito próximos ao limite de detecção da técnica e elevada complexidade na descrição da concentração com relação ao grau de torração, respectivamente.

Para a arabinose o modelo cúbico foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Isto mostra que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea dos três componentes foram importantes para descrever a resposta no interior do triângulo amostral, indicando uma relativa complexidade para descrever a variação deste carboidrato com relação ao grau de torração do café arábica estudado. Neste caso a aplicação do modelo cúbico foi possível pela realização do número mínimo de experimentos necessários, 10 experimentos, para se atingir o número de graus de liberdade suficientes para gerar todos os termos do modelo. Neste modelo, os efeitos menos contributivos para o ajuste foram desconsiderados a fim de promover uma maior simplificação do mesmo. A partir do modelo polinomial proposto (Tab. 7) foi possível construir as superfícies de resposta, que contribuem para uma melhor visualização de como ocorre à variação destes carboidratos na matriz do café arábica, em diferentes graus de torração.

Tabela 8 - Análise de variância referente aos modelos matemáticos obtidos para os quatro diferentes tipos de carboidratos totais

		Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	p
Arabinose	Modelo	0,47	4	0,12	7,89	0,01
	Erro total	0,09	6	0,01		
	Falta de ajuste	0,09	5	0,02	14,17	0,20
	Erro puro	0,00	1	0,00		
	Ajuste total	0,56	10	0,06		
Glicose	Modelo	0,31	2	0,15	31,80	0,00
	Erro total	0,04	8	0,00		
	Falta de ajuste	0,04	7	0,01	12,10	0,22
	Erro puro	0,00	1	0,00		
	Ajuste total	0,34	10	0,03		
Manose	Modelo	2,71	3	0,90	8,88	0,01
	Erro total	0,71	7	0,10		
	Falta de ajuste	0,54	6	0,09	0,51	0,79
	Erro puro	0,17	1	0,17		
	Ajuste total	3,42	10	0,34		
Frutose	Modelo	0,34	3	0,11	18,47	0,00
	Erro total	0,04	7	0,01		
	Falta de ajuste	0,04	6	0,01	144,7	0,06
	Erro puro	0,00	1	0,00		
	Ajuste total	0,39	10	0,04		

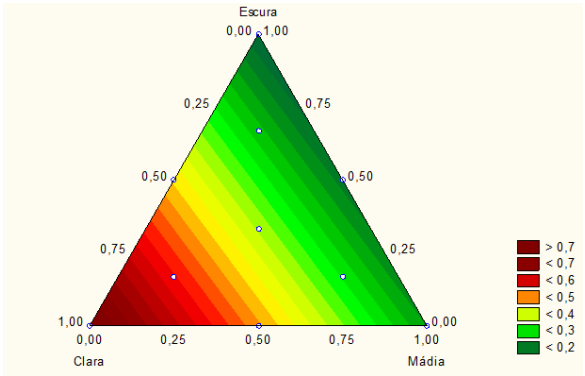
Figura 13 - Superfícies de contorno para o carboidrato arabinose **(a)**



Pela Figura 13 observa-se que a variação na concentração destes carboidratos não seguiu uma tendência regular com relação aos diferentes graus de torração. Pela análise de desejabilidade do modelo proposto, a maior concentração esperada para o carboidrato arabinose deve ocorrer nas misturas compostas por 75% de torração clara e 25% de torração média.

No caso da glicose o modelo (Tab. 7) que melhor descreveu a variação deste carboidrato nos diferentes graus de torração foi do tipo linear, analisando este modelo pode-se observar que valores mais elevados de glicose devem ocorrer em torrações mais claras, devido ao seu maior coeficiente no modelo. Este fato concorda com a literatura que confirma a presença deste carboidrato na matriz do café cru. A Figura 14 mostra a superfície de resposta gerada a partir do modelo linear proposto para este carboidrato.

Figura 14 - Superfície de contorno para o carboidrato glicose conforme o grau de torração

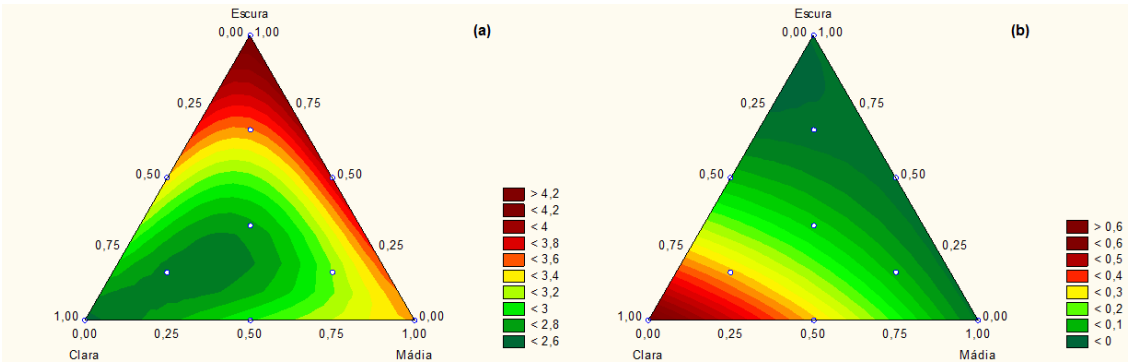


O modelo linear da Figura 14 foi confirmado pela análise de desejabilidade, que indica que a maior concentração de glicose deve ser esperada em amostras de café com torração predominante clara.

Para a manose o melhor modelo ajustado foi do tipo cúbico especial, o que mostra que interação entre misturas dos três graus de torração foi importante para explicar o comportamento deste carboidrato. Porém, analisando os coeficientes do modelo referentes ao grau torração individualmente, observa-se que a torração escura apresentou o maior coeficiente e, portanto, maiores concentrações deste monossacarídeo estarão presentes em cafés com torração predominantemente mais escuras. Portanto, um comportamento anômalo em relação aos demais carboidratos, que apresentaram diminuição de sua concentração proporcionalmente ao aumento do grau de torração.

A frutose foi mais bem ajustada quando tratada com um modelo polinomial quadrático. Isso indica que, apenas as interações individuais e entre dois graus de torração, foram suficientes para se obter uma boa correlação dos valores preditos pelo modelo e os dados experimentais. Pela análise do modelo matemático maiores concentrações de frutose, assim como a dos demais carboidratos exceto a manose, devem ser encontradas em amostras com torração mais clara, estes resultados podem ser mais bem compreendidos pela observação da superfície de contorno desses carboidratos (Fig. 15).

Figura 15 - Superfícies de contorno referentes aos carboidratos manose **(a)** e frutose **(b)**



Segundo Oosterveld et al. (2003a), o processo de torração acarreta na perda de 8% da massa (em base seca) do grão de café. A queda da concentração de carboidratos presentes no grão processado pode ser atribuída à conversão de parte dos açúcares em produtos de pirólise em reações de Maillard. Já a maior proporção de lipídios pode ser explicada pela degradação dos carboidratos durante o processo de torração, sendo que a manose é o carboidrato menos sensível a degradação devido à torração. Assim, este aumento na concentração deste carboidrato proporcionalmente ao grau de torração, pode estar associado ao efeito de perda de massa nas amostras.

Para uma avaliação em conjunto da capacidade de discriminação entre as amostras de café arábica, com torração clara, média e escura pelas variáveis arabinose, galactose, glicose, xilose, manose e frutose, empregou-se técnicas de análise multivariada aos resultados do delineamento de misturas Simplex- centroide anterior.

A análise de correlação entre as varáveis (Tab. 9), demonstrou a existência de interação entre elas. Pode-se observar que as variáveis frutose e glicose; arabinose e glicose, xilose e arabinose, apresentaram altos coeficientes de correlação entre si, 0,90; 0,85 e 0,80, respectivamente. Enquanto que as variáveis arabinose e frutose; galactose e manose, xilose e glicose apresentaram menores coeficientes de correlação, 0,67; 0,62 e 0,67, respectivamente, todos não nulos. Portanto, pode-se novamente recorrer à utilização de técnicas multivariadas de análise para o estudo das amostras.

Tabela 9 - Análise de correlação entre as variáveis arabinose, galactose, glicose, manose e frutose

	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Frutose
Arabinose	1,00	0,44	**0,85**	**0,80**	-0,39	0,67
Galactose	0,44	1,00	0,19	0,54	0,62	-0,05
Glicose	0,85	0,19	1,00	0,67	-0,58	0,90
Xilose	0,80	0,54	**0,67**	1,00	-0,19	0,44
Manose	-0,39	**0,62**	-0,58	-0,19	1,00	-0,66
Frutose	**0,67**	-0,05	**0,90**	0,44	-0,66	1,00

Verificada a existência de correlação entre as variáveis procedeu-se a análise de agrupamento hierárquico entre as diferentes misturas analisadas por meio do delineamento Simplex-centroide, obtendo-se o seguinte dendrograma da Figura 16. Um corte no dendrograma na distância de 0,4, correspondente a maior

distância Euclidiana pelo método *Single linkage* (Fig. 17), as misturas se subdividiram em oito grupos distintos, sendo que as amostras correspondentes aos graus de torração - clara, média e escura, foram posicionadas em grupos diferentes. As projeções das variáveis e dispersão das amostras, obtidas pela análise de componentes principais, podem ser observadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 16 - Análise de agrupamento hierárquico das diferentes misturas de torração correspondentes aos pontos experimentais do delineamento Simplex-centroide

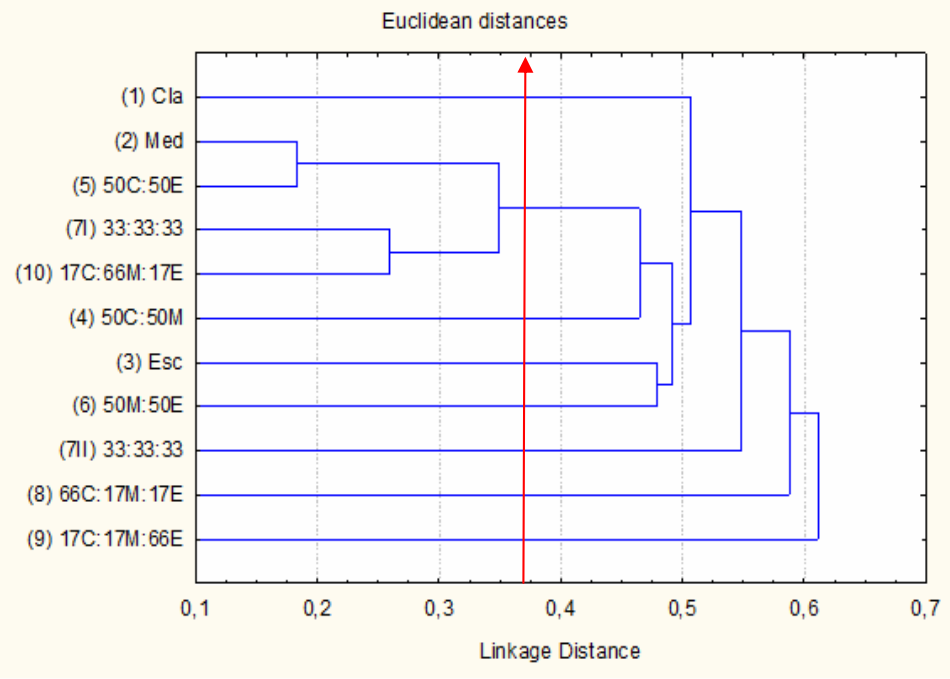


Figura 17 - Representação das distâncias Euclidianas da análise de agrupamento hierárquico pelo método *Single linkage*

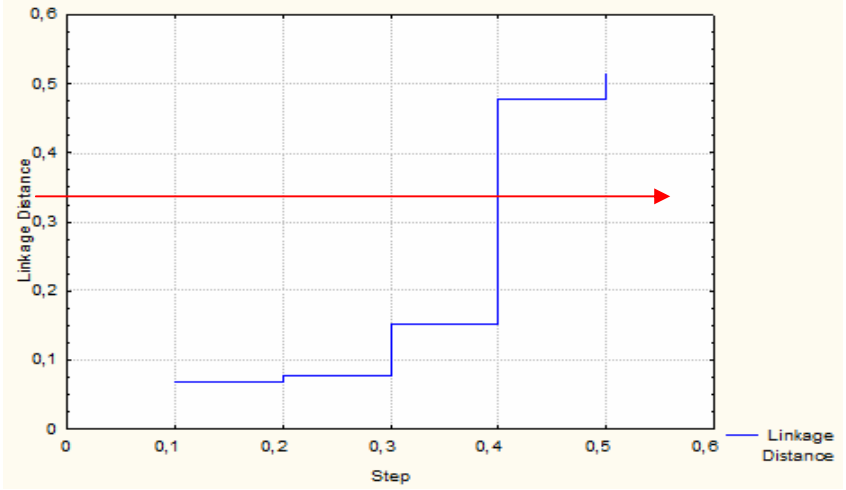
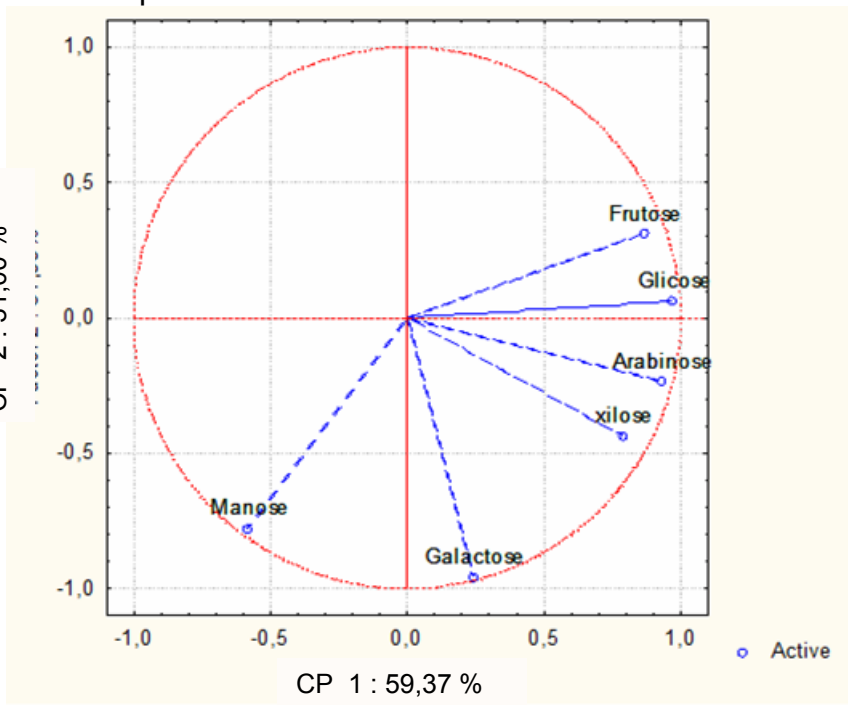
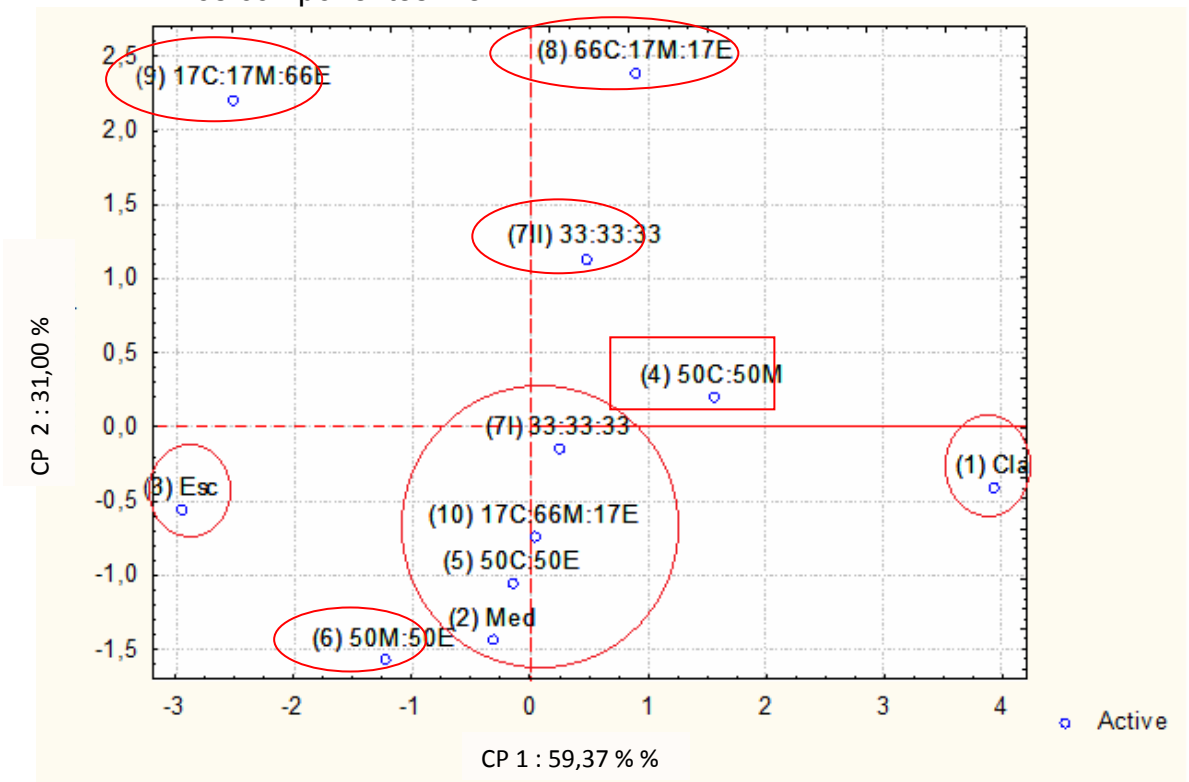


Figura 18 - Projeção das variáveis arabinose, galactose, xilose, manose e frutose nos Componentes 1 e 2



Os componentes 1 e 2 explicam juntos 90,37% da variância dos dados (Fig. 18).

Figura 19 - Dispersão das amostras referentes ao planejamento Simplex-centroide nos componentes 1 e 2



Analisando a projeção das variáveis nos componentes 1 e 2 (Fig. 19) os parâmetros de maior importância no eixo horizontal (*CP 1*) com correlação positiva foram frutose e glicose, caracterizando desta forma a torração clara, enquanto arabinose e xilose, apresentaram correlação negativa no eixo horizontal, caracterizando também amostras com torrações claras. A manose e galactose foram os parâmetros de maior importância no eixo vertical, com correlação negativa, caracterizando assim amostras com torrações médias e escuras. A separação das matrizes puras pode ser visualizada em grupos bem distintos na Figura 19.

Estes resultados indicam que foi possível realizar a diferenciação das amostras de café em diferentes graus de torração por agrupamento hierárquico e análise de componentes principais utilizando a concentração de carboidratos totais como base nas amostras.

5.3 Concentração de Carboidratos em Amostras de Cafés Torrados Premiados

Os dados colorimétricos referentes às amostras de café torrado premiadas estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de coloração L*, a* e b* referentes às amostras de café torrado premiadas.

Amostra	L*	DP	a*	DP	b*	DP
219	28,37	± 0,01	10,2	± 0,03	13,45	± 0,10
214	31,03	± 0,24	11,07	± 0,07	16,76	± 0,13
205	28,09	± 0,06	10,29	± 0,03	13,17	± 0,08
210	29,40	± 0,23	10,64	± 0,07	14,54	± 0,22
223	28,97	± 0,02	10,69	± 0,01	14,72	± 0,01
203	29,66	± 0,25	10,37	± 0,04	14,79	± 0,29
244	29,44	± 0,42	10,67	± 0,16	14,81	± 0,36
222	26,67	± 0,08	9,62	± 0,01	11,25	± 0,06
201	30,94	± 0,14	11,99	± 0,03	18,65	± 0,01
206	33,16	± 0,08	12,07	± 0,05	20,61	± 0,07
207	29,50	± 0,05	11,24	± 0,02	16,06	± 0,11
212	26,28	± 0,30	9,93	± 0,07	11,64	± 0,22
215	29,28	± 0,15	10,79	± 0,04	15,59	± 0,11
218	27,06	± 0,06	9,99	± 0,03	12,26	± 0,04
28	30,74	± 0,11	11,28	± 0,06	17,44	± 0,01
249	28,48	± 0,18	10,76	± 0,03	14,66	± 0,14
Média	**29,19**	**± 1,72**	**10,73**	**± 0,67**	**15,02**	**± 2,43**

DP = Desvio padrão amostral

Pela Tabela 10 pode-se observar que todas as amostras apresentaram coloração referente à torração clara com cores relativamente próximas entre si.

Os resultados das análises da concentração de carboidratos em amostras de cafés torrados premiados estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentração de carboidratos totais (g/100 g B. S.) nas amostras de café torrado premiadas no Concurso 2013 (n=2)

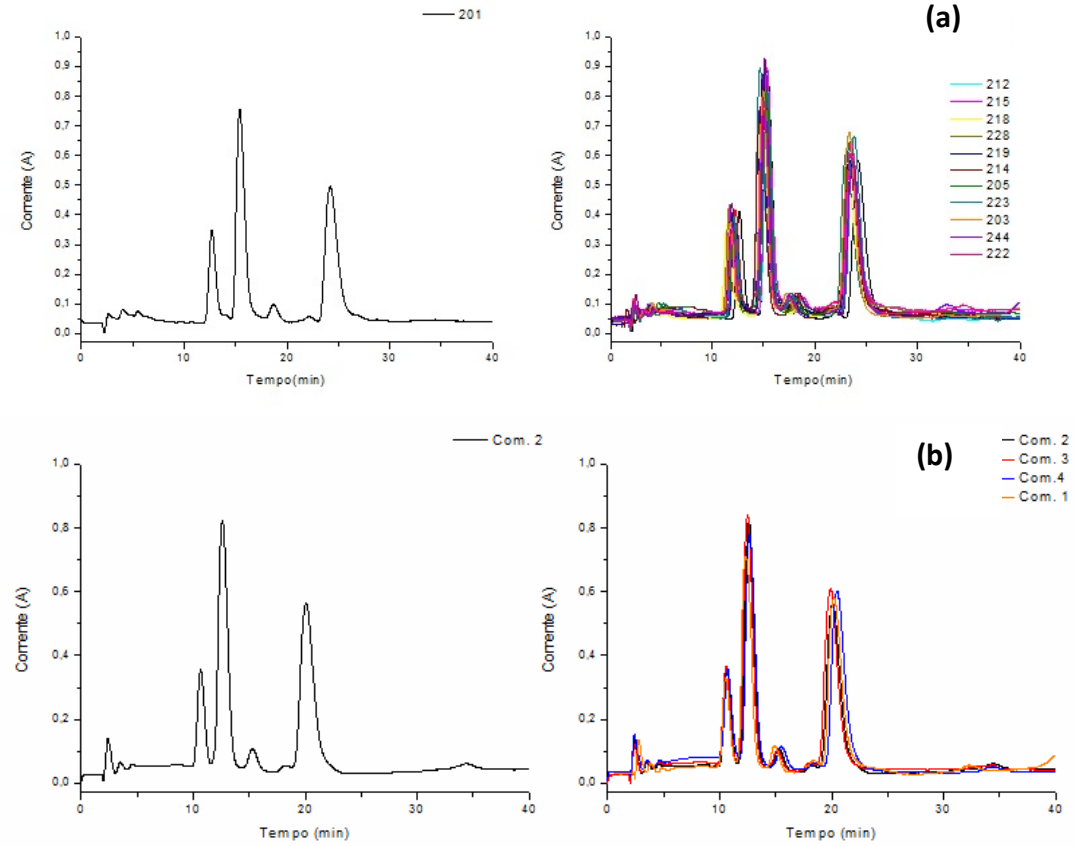
Amostra	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose	Classificação
219	0,06 ± 0,01	2,41 ± 0,06	7,60 ± 0,07	0,54 ± 0,02	0,05 ± 0,00	10,33 ± 0,27	8
214	0,06 ± 0,01	2,52 ± 0,10	7,51 ± 0,32	0,56 ± 0,02	0,06 ± 0,02	9,56 ± 0,23	NC
205	0,13± 0,00	2,33 ± 0,01	7,63 ± 0,30	0,48 ± 0,05	0,08 ± 0,01	10,50 ± 0,13	NC
210	0,10± 0,02	2,35 ± 0,04	7,76 ± 0,24	0,47 ± 0,02	0,04 ± 0,02	9,38 ± 0,10	4
223	0,05± 0,04	2,22 ± 0,02	6,03 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,06 ± 0,03	8,10 ± 0,13	10
203	0,13± 0,03	2,09 ± 0,04	6,41 ± 0,31	0,50 ± 0,01	0,04 ± 0,02	8,72 ± 0,04	NC
244	0,11± 0,01	2,19 ± 0,09	6,15 ± 0,38	0,49 ± 0,01	0,03 ± 0,01	7,55 ± 0,09	NC
222	0,07± 0,00	2,01 ± 0,03	6,44 ± 0,02	0,36 ± 0,00	0,04 ± 0,00	7,95 ± 0,32	9
201	0,12 ± 0,03	2,88 ± 0,10	8,75 ± 0,18	0,63 ± 0,02	0,17 ± 0,01	8,75 ± 0,23	1
206	0,07 ± 0,00	2,83 ± 0,01	8,45 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,15 ± 0,01	7,87 ± 0,01	2
207	0,11 ± 0,03	2,68 ± 0,03	8,82 ± 0,09	0,50 ± 0,02	0,19 ± 0,02	8,52 ± 0,22	3
212	0,17 ± 0,02	3,05 ± 0,11	8,53 ± 0,09	0,40 ± 0,07	0,07 ± 0,01	9,99 ± 0,18	5
215	0,14 ± 0,03	3,47 ± 0,02	9,09 ± 0,31	0,44 ± 0,03	0,09 ± 0,00	9,49 ± 0,10	6
218	0,11 ± 0,01	3,47 ± 0,03	7,18 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,11 ± 0,01	7,76 ± 0,03	7
228	0,10 ± 0,00	3,48 ± 0,23	8,90 ± 0,28	0,56 ± 0,15	0,14 ± 0,00	8,31 ± 0,13	11
249	0,19 ± 0,01	3,52 ± 0,00	8,63 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,19 ± 0,03	9,17 ± 0,00	14

Valores expressos em porcentagem média ± desvio padrão de cada carboidrato em relação à massa da referente amostra em base seca (bs). NC = Não classificada

Pela Tabela 11 os resultados obtidos concordam com as observações do planejamento Simplex-centroide, com acentuada elevação na concentração do carboidrato manose e acentuada diminuição do carboidrato glicose comparada à mesma amostra de café cru. A arabinose, o manitol e a xilose mantiveram suas concentrações relativamente constantes, enquanto a frutose não foi mais detectada nas amostras de cafés premiados torrados.

As amostras de café torrado apresentaram novamente o mesmo perfil cromatográfico (Fig. 20) com relativas variações nas concentrações dos carboidratos entre si.

Figura 20 - Perfil cromatográfico das amostras de café torrado premiadas e amostras de café torrado comerciais **(b)**



Pela Figura 20 e as concentrações da Tabela 11 o carboidrato que apresentou maior variação em sua concentração dentre as amostras de cafés torrados premiados foi a manose, que variou de 7,55 (g/100 g B. S.) ± 0,09 a 10,33 (g/100 g B. S.) ± 0,27.

Para efeito comparativo com relação à concentração de carboidratos totais, um estudo com amostras de cafés torrados comerciais foi realizado, visando encontrar possíveis diferenças ou semelhanças com as amostras de cafés premiados. Os resultados estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentração de carboidratos totais em amostras de cafés comerciais

Amostra	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose
Com. 1	0,05 ± 0,01	2,32 ± 0,09	8,08 ± 0,62	0,69 ± 0,02	0,10 ± 0,02	8,21 ± 0,14
Com. 2	0,05 ± 0,02	2,46 ± 0,13	8,62 ± 0,22	0,69 ± 0,03	0,08 ± 0,02	8,15 ± 0,15
Com. 3	0,04 ± 0,02	2,55 ± 0,02	8,73 ± 0,18	0,55 ± 0,01	0,13 ± 0,01	8,67 ± 0,10
Com. 4	0,05 ± 0,00	2,22 ± 0,01	7,43 ± 0,17	0,65 ± 0,00	0,12 ± 0,02	8,90 ± 0,17

Valores expressos em gramas por 100 gramas ± desvio padrão de cada carboidrato em relação à massa da referente amostra em base seca (g/100 g B. S.)

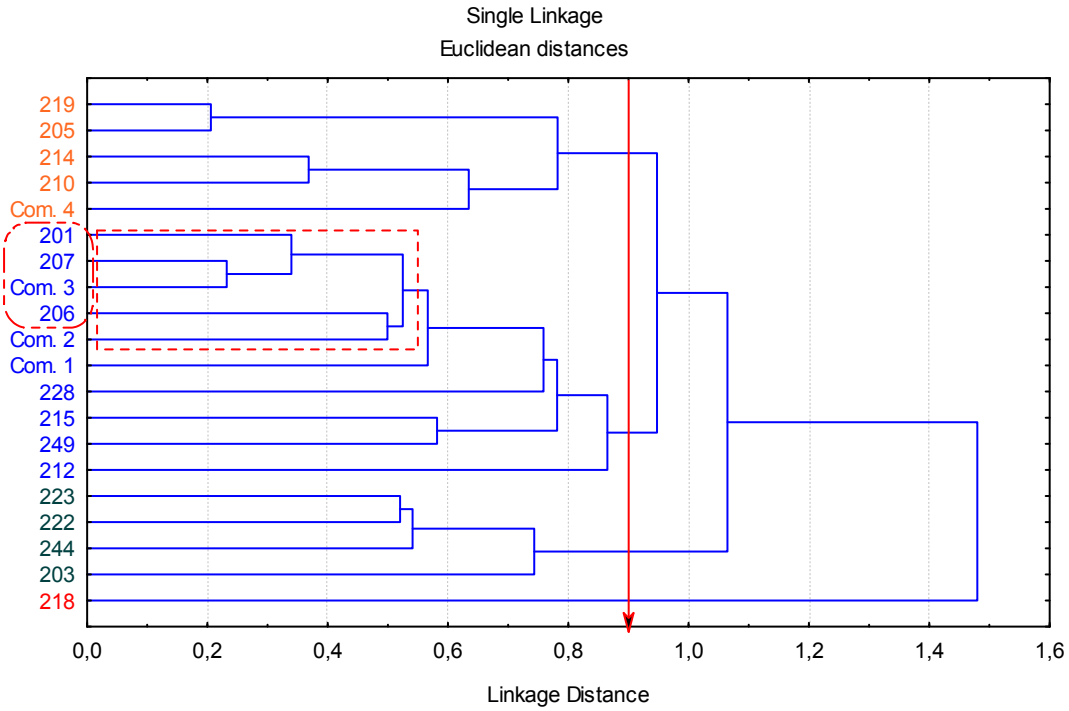
As amostras de cafés comerciais apresentaram relativamente maiores concentrações de glicose e menores concentrações de manose que as amostras de café torrado premiadas (Tab. 12). O teste de correlação (Tab.13) demonstrou a existência de correlação significativa e não nula entre as variáveis, demonstrando que as mesmas podem ser mais bem estudadas de forma multivariada.

Tabela 13 - Análise de correlação entre as variáveis referentes à concentração de carboidratos totais nas amostras de café torrado premiadas e comerciais

	Manitol	Arabinose	Galactose	Glicose	Xilose	Manose
Manitol	1,00	0,50	0,21	-0,38	0,15	0,31
Arabinose	0,50	1,00	0,64	-0,12	0,57	0,06
Galactose	0,21	0,64	1,00	0,31	0,67	0,26
Glicose	-0,38	-0,12	0,31	1,00	0,36	-0,13
Xilose	0,15	0,57	0,67	0,36	1,00	-0,12
Manose	0,31	0,06	0,26	-0,13	-0,12	1,00

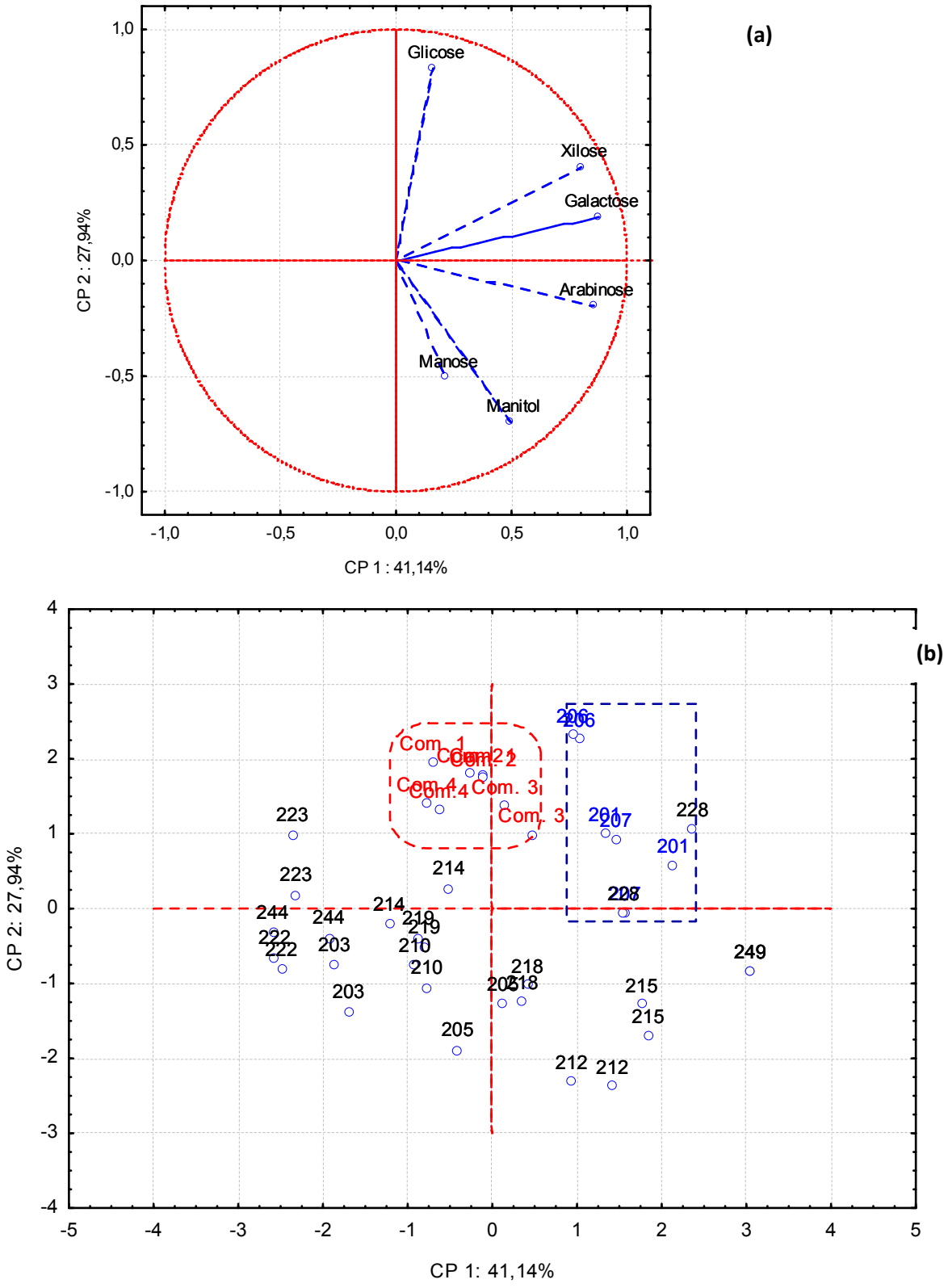
Por agrupamento hierárquico (Fig. 21) e análise de componentes principais (Fig. 22) as amostras de cafés premiados puderam ser separadas das amostras de cafés comerciais. Obtendo-se quatro grandes grupos com relação à maior distância Euclidiana. Sendo que as três amostras de cafés mais bem classificadas (201, 206 e 207) foram alocadas no mesmo grupo apresentando, portanto, alta similaridade entre si com relação à concentração de carboidratos totais.

Figura 21 - Análise de agrupamento hierárquico referente às duplicatas das concentrações de carboidratos livres das amostras de café torrado premiadas e das amostras de café torrado comerciais



Pode-se observar também que pela análise de agrupamento hierárquico, as amostras de café torrado comerciais foram incluídas no mesmo grupo das amostras de café torrado premiadas, isto pode estar relacionado ao fato de as amostras comerciais analisadas serem todas do tipo Gourmet e, portanto, constituídas por 100% de café arábica, assim como, as amostras premiadas de café torrado. Denotando relativa semelhança química com as amostras de café premiadas como pode ser observado na Figura 20.

Figura 22 - Projeção das variáveis **(a)** e das amostras **(b)** nos componentes 1 e 2



Os componentes 1 e 2 explicam 69,08% da variabilidade das amostras. Apesar de a análise de agrupamento hierárquico dendrograma ter incluído amostras de cafés comerciais, no mesmo grupo de amostras de café premiadas, por

meio da análise de componentes principais pode-se realizar a diferenciação dessas amostras sendo que as amostras de cafés comerciais foram agrupadas em direções opostas dos eixos das variáveis manose e manitol, apresentando consequentemente scores próximos entre si. As posições das amostras cafés premiados foram predominantemente definidos pela sua maior concentração de manose e galactose, e pela sua baixa concentração de glicose e xilose, sendo posicionados na direção dos eixos da manose e da galactose, e na direção oposta ao eixo das variáveis xilose e glicose. Mostrando que foi possível realizar a diferenciação entre as amostras de cafés torrados comerciais e as de cafés premiados considerando as suas respectivas concentrações de carboidratos totais.

Maiores concentrações de glicose em amostras de café podem estar atreladas à presença de impurezas como cascas ou revelar a existência de adulteração com amido e farelo de milho, que mesmo em pequenos níveis podem promover substancial aumento na quantidade deste carboidrato.

CONCLUSAO

O perfil cromatográfico e a concentração de carboidratos totais por HPAEC-PAD permitiram estabelecer valores de referência para cafés de boa qualidade cru e torrado, método menos subjetivo que auxiliará no controle de adulterações. A análise de componentes principais e agrupamento hierárquico possibilitou a distinção entre locais e tipo de solo do cultivo dos cafés premiados nos Concursos Café Qualidade Paraná, assim como, os diferenciou das amostras comerciais. Modelos preditivos puderam explicar a influência produzida pelos graus de torração - clara, média e escura nos diferentes monossacarídeos, visualizada pelas superfícies de resposta.

REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <http://www.abic.com.br>. Acesso em: 15 jan. 2014.

ACA – Associação dos Cafeicultores de Araguari. Disponível em: <http://www.aca.com.br>. Acesso em: 14 fev. 2012.

AGUIAR, A. T. E.; SALVA, T. J. G.; FAZUOLI, L. C.; FAVARIN, J. L. Variação no Teor de Lipídeos em Grãos de Variedades de *Coffea canephora*. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.12, p.1251-1254, 2005.

ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Metodologia para Análise Simultânea de Ácido Nicotínico, Trigonelina, Ácido Clorogênico e Cafeína em Café Torrado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.6, p.1164-1168, 2006.

ANDRADE, P. B.; LEITÃO, R.; SEABRA, R. M.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A.; *Coffea canephora* variation robusta and *Coffea arábica*. **Food Chemistry**, v.61,n.511, 1998.

ASSAD, E.D. et al. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.2, p.211-216, 2002.

BARBIN, D. F., FELICIO, A. L. S. M., SUN, D., NIXDORF, S. L., HIROOKA, E. Y. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. **Food Research International**. Aceito para publicação 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos –** Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 401 p.

BICCHI, C. P.; PANERO, O. M.; PELLEGRINO , G. M. VANNI, A. C.; Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction-gas chromatography and principal component analysis. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.4680, 1997.

BONDARI, K. Mixture Experiments and Their applications in Agricultural Research. **Sugi 30**. Paper 209-30. 2005

BORÉM, M. F., NOBRE G. W., FERNANDES, S. M. PEREIRA, R. G. F. A., OLIVEIRA, P. D. Avaliação sensorial do café cereja descascado, armazenado sob atmosfera artificial e convencional. **Ciência e Agrotecnologia,** v.32, n.6, p. 1724-1729.

BOUHSAIN, Z.; GARRIGUES, J. M.; GARRIGUES, S. GUARDIA, M.; Flow injection Fourier transform infrared determination of caffeine in coffee. **Vibrational Spectroscopy**, v.21, n.143, 1999.

BRAGANÇA, S. M.; CARVALHO, C. H. S.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, R. G. Variedade Clonais de Café Conilon para o Estado do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 5, p. 765-770, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº377 de 26 de abril de 1999. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, n.80, p.22-29, 1999. Seção 1.

BREITKREITZ M. C. Otimização simultânea de variáveis de processo e mistura em cromatografia líquida de alta eficiência**. Dissertação de Mestrado**. Unicamp, 2007. 108 pag.

BUCKERIDGE, M. S.; TINÉ, M. A. S.; SANTOS, H. P.; LIMA, D. U. Polissacarídeos de Reserva da Parede Celular em Semente, Estruturas, Metabolismo, Funções e Aspectos Ecológicos. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, São Paulo, v. 12, edição especial, p.137-162, 2000.

BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, John Wiley & Sons, London Library, v.19, n.2, p.99-104, 2004.

CAFÉ PINDENSE – Despertando Sabor. Disponível em: <http://www.cafepindense.com.br>. Acesso em: 12 fev. 2012.

CARRERA, F.; LEÓN-CAMACHO, M.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ A. G.; Authentication of green coffee varieties according to their sterolic profile. **Analytica Chimica Acta**, v.370, n.131,1998.

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S.J.R.; SOUZA, S.M.C. Fatores que afetam a qualidade do café. **EPAMIG** – **Informe Agropecuário** v.18, n.187, p.5-20, 1997.

CARVALHO. L. M.; SILVA, E. A. M.; AZEVEDO, A. A.; MOSQUIM, P. R.; CECON, P. R. Aspectos Morfofisiológicos dos Cultivares de Cafeeiro Catuaí-Vermelho e Conilon. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.3, p.411-419, 2001.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. Development of a HPLC/DIODE-ARRAY detector method for simultaneous determination of trigonelline, nicotinic acid, and caffeine in coffee. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies.** v. 21, n. 20, p. 3187-3195, 1998.

CASTRO, R. D.; MARRACCINI, P. Cytology, Biochemistry and Molecular Changes During Coffee Fruit Development. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.18, n.1, p.175-199, 2006.

CHAGAS, S. J. R., CARVALHO, V. D., COSTA, L. Caracterização química e qualitativa de cafés de alguns municípios de três regiões produtoras de Minas Gerais. II. Valores de acidez titulável e teores de açúcares (redutores, não redutores e totais). **Ciência e Agrotecnologia**, v.20, p.224-231, 1996.

CHARLTON, A. J.; Farrington, W. H. H.; BRERETON, P.; Application of H^1 NMR and multivariate statistics for screening complex mixtures: quality control and authenticity of instant coffee. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.3098, 2002.

CLARINDO, W. R.; CARVALHO, C. R. Comparison of the *Coffea canephora* and *C. arabica* karyotype based on chromosomal DNA content. **Plant Cell Reports**, v.28, p.73-81, 2009.

CLARKE, R. J.. Grading, storage, pre-treatments and blending. In R. J. Clarke & R. Macrae (Eds.), **Coffee volume 2: technology** (p. 35–58). Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1987.

CNC – CONSELHO NACIONAL DO CAFÉ. Disponível em: <http://www.cncafe.com.br>. Acesso em: 26 jun. 2012.

COFFEE BREAK. Disponível em: <http://www.coffeebreak.com.br>. Acesso em: 15 jan. 2013.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 26 nov. 2012.

COUTINHO, L. F. M. **Desenvolvimento de Sistema Instrumental para Determinação de Carboidratos em Café Solúvel Utilizando HPAE-PAD**. Trabalho de Conclusão de Curso em Química, UEL, 2003.

DAVIES, A. M. C., FEARN, T. **Back to basics**: the principles of principal component analysis, Spectroscopy Europe, 16(6), 20-23. 2004. Disponível em : <www.spectroscopyeurope.com/TD_16_6.pdf> Acessado em 15/12/2013.

DE MARIA, C. A. B; MOREIRA, R. F. A; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: Compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v.22, n.2, p.209-217, 1999.

DELLA MODESTA, R. C.; GONÇALVES, E. B.; FERREIRA, J. C. S. Desenvolvimento e validação do perfil sensorial para bebida de café brasileiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISAS DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Resumos expandidos.** Brasília: Embrapa Café; MINASPLAN, v.1, p.716-719, 2000.

DIONEX. Technical Note 20. **Analysis of carbohydrates by high performance anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAE-PAD)**. Disponível em: < http://www.dionex.com/en-us/webdocs/5023-TN20_LPN032857-04.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2012.

DOMINGUES, D. S., PAULI, E. D., ABREU, J. E. M., MASSURA, F. W., CRISTIANO, V., SANTOS, M. J., NIXDORF, S. L. Detection of roasted and ground coffee adulteration by HPLC by amperometric and by post-column derivatization UV–Vis detection. **Food Chemistry**. 146. 353–362., 2014.

DUARTE, S. L., PEREIRA, C. A., TAVARES, M., REIS, E. A. Variáveis Dos Custos De Produção Versus Preço De Venda Da Cultura Do Café No Segundo Ano Da Lavoura. **REGE**, v. 18, n. 4, p. 675-690. 2011.

EBRAHIMI-NAJAFABADI, H., LEARDI, R., OLIVERI, P., CASOLINO, M. C., JALALI-HERAVI, M., LANTERI, S. Detection of addition of barley to coffee using near infrared spectroscopy and chemometric techniques. **Talanta**. V. 99 (15), p. 175–179. 2012.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Embrapa Café. Disponível em: <http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/arq_Relat_Gestao/Hist%F3rico.pdf>. Acesso em: 28 maio 2009.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ- SÁIZ, J. M.; PIZZARRO, C.; An evaluation of orthogonal signal correction methods for the characterization of Arabica and Robusta coffee varieties. **Analytica Chimica Acta**, v.514, n.57, 2004.

FISCHER, M.; REIMANN, S.; TROVATO, V.; REDGWELL, R.J.; Polysaccharides of green Arabica and Robusta coffee beans. **Carbohydrates Research**, v.330, p.93-101, 2001.

GASPARI-PEZZOPANE, C. **Atributos Fenológicos, Agronômicos e Expressão Gênica Durante a Frutificação do Cafeeiro**. 2007. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Instrução normativa nº 8, de 11 de junho de 2003. **Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/arquivos/leg_instnormativa08_2003.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2013.

JOGLEKA, A. M.; MAY, A. T. Product excellence through design of experiments. **Cereal Foods World**, v.32, n.12, p.857-868, 1987.

LEROY, T; RIBEYRE,F.; BERTRAND, B.; CHARMETANT, P.; DUFOUR, M.; MONTAGNON, C.; MARRACCINI, P.; POT, D.. Genetics of coffee quality. **Brazil Journal of Plant Physiology**, v.18, n., p.229-242, 2006.

LINGLE, T. R. The basics of cupping coffee. Long Beach: **Specialty Coffee Association of America**, 1993.

LUDWING, I. A., PEÑA, M. P., CID, C., CROZIER, A. Catabolism of coffee chlorogenic acids by human colonic microbiota. **BioFactors**. Online, 2013.

MAEZTU, L.; SANZ, C.; ANDUEZA, S.; DE PEÑA, M. P.; BELLO, J.; CID, C.; Characterization of espresso coffee aroma by HS-GC-MS and sensory flavor profile. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.49, n.5437, 2001.

MARCUCCI, C. T., BENASSI, M. T., ALMEIDA, M. B., NIXDORF, S. L. Teores De Trigonelina, Ácido 5-Cafeoilquínico, Cafeína E Melanoidinas Em Cafés Solúveis Comerciais Brasileiros. **Química Nova**, V. 36 (4), 544-548, 2013.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. **Food Chemistry**, v.66, n.365-370, 1999.

MARTINS, A. L. **História do Café**. São Paulo: Contexto, 2008. 320 p.

MARTINS, D. R.. Estado Nutricional e Qualidade de Bebida em Cafeeiros Tratados Com Lodo de Esgoto. Campinas SP.Instituto Agronômico(IAC). Jul-2003. Disponível em:<http://www.iac.sp.gov.br>. Acesso em: 16 out. 2012.

MELO, W. L. B. A importância da informação sobre do grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. **Embrapa:** Comunicado Técnico 58, São Carlos, 2004.

MILLER, JAMES N., MILLER, JANE C., 2005. Statistics and Chemometrics for **Analytical Chemistry**, Prentice Hall, 5th edition;

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

MONTEIRO, M.A.M., MINIM, V. P. R., SILVA, A. F., CHAVES, J. B. P., CARDELLO, H. M. A. B. Perfil sensorial da bebida café (*Coffea arabica* L.) determinado por análise tempo-intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.4, p.772-780, 2005.

MUSSATTO, S. I., CARNEIRO, L. M., SILVA, J. P.A., ROBERTO, I. C., TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**. V. 83. 368–374. 2011

NABAIS, J.V.; CARROTT, P.; CARROTT, M. M. L. R.; LUZ, V.; ORTIIZ, A. L. Influence of Preparation Conditions in the Textural and Chemical Properties of Activated Carbons from a Novel Biomass Precursor: The Coffee Endocarp. **Bioresource Technology**, v.99, p.7224-7231, 2008.

NOBRE, G. W.; BORÉM, F. M.; FERNANDES, S. M.; PEREIRA, R. G. F. A. Alterações Químicas do Café-Cereja Descascado Durante o Armazenamento. **Coffee Science**, v.2, n.1, p.1-9, 2007.

Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos. **ABIC**. 2013. Disponível em < http://www.abic.com.br/publique/media/Norma%20de%20qualidade.pdf> Acesso: 28 Jan 2014.

OIC – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Disponível em: <http://www.ico.org>. Acesso em: 22 maio 2012.

PÁDUA, F. R. M. PEREIRA, R. G. F. A., LOPES, L. M. V., MORAIS, A. R., MELO, W. C., FERNANDES, S. M. Avaliação sensorial e da composição química, durante o armazenamento, do café torrado e moído. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.5, p.15-21, 2002. Especial café.

PAULI, E. D., CRISTIANO, V., NIXDORF, S. L. MÉTODO PARA determinação de carboidratos empregado na triagem de Adulterações em café. **Química Nova**, Vol. 34, No. 4, 689-694, 2011.

PIMENTA, C.J. **Qualidade de café.** Lavras: UFLA. 304p., 2003.

PIZARRO C, ESTEBAN-DÍEZ I, GONZÁLEZ-SÁIZ JM, FORINA M. Use of near-infrared spectroscopy and feature selection techniques for predicting the caffeine content and roasting color in roasted coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**.;55(18):7477-88. 2007

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.585, p.266-276, 2007.

RAMOS W. O mercado interno e a qualidade do café (entrevista) **EPAMIG - Informe Agropecuário,** v.18, n.187, p.73-76, 1997.

REDGWELL, R. J.;TROVATO, V.; CURTI, D. FISCHER, M. Effect of roasting on degradation and structural features of polysaccharides in Arabica coffee beans. **Carbohydrate Research**, v.337, p.421-431, 2002.

REDGWELL, R.J.; FISCHER, M.; Coffee carbohydrates. *Brazilian* ***Journal*** *of* ***Plant Physiology,*** v.18 n.1, p.165 - 174, 2006.

REINATO, C. H. R. Secagem e armazenamento do café: aspectos qualitativos e sanitários 2006. 111 p. **Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos).**Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2006.

REIS, C.; ANDRADE, J. C. Planejamento Experimental para Misturas Usando Cromatografia em Papel. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, 1996.

REIS, N., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**. V. 50. 715-722. 2013.

REIS, N., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. **LWT - Food Science and Technology**. V.53. p. 395-401. 2013.

RIBEIRO, J. S., SALVA, T. J., FERREIRA, M. M. C. Chemometric studies for quality control of Processed Brazilian coffees using drifts. **Journal of Food Quality** 33. 212–227. 2010.

RIBEIRO, J. S.; AUGUSTO, F. e FERREIRA, M. M. C; SALVA, T. J. G. Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida. **Química Nova**, v.33, n.9, p.1897-1904, 2010.

ROGERS, W. J.; MICHAUX, S.; BASTIN, M.; BUCHELI, P. Changes to the Content of Sugars, Sugars Alcohols, Myo-Inositol, Carboxylic Acids and Inorganic Anions in Developing Grains Form Different Varieties of Robusta (*Coffea canephora*) and Arabica (*C. arabica*) Coffees. **Plant Science**, v.149, p.115-123, 1999.

SCHEFFÉT, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Research Methods Meeting of The Society**. V. 25, N. 2, 1963.

SILVA, E. B. NOGUEIRA, F. D., GUIMARÃES, P. T. G.. Qualidade de grãos de café beneficiados em resposta à adubação potássica. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.59, n.1, p.173-179, 2002.

SILVA, J. S.; BERBERT, P.A. **Colheita, secagem e armazenamento do café**. Viçosa. Aprenda Fácil, 1999. 146 p.

SILVA, R. F. da; ASCHERI, J. L. R.; PEREIRA, R. G. F. A. Composição centesimal e perfil de aminoácidos de arroz e pó de café. **Brazilian Journal of Food and Nutrition**. v.18, n.3, p. 325-330, 2007.

THEODORO, V.C.A. **Caracterização de sistemas de produção de café orgânico, em conversão e convencional**. 2001. 214f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitotecnia) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2001.

WISE, BARRY M., GALLAGHER, NEAL B., BRO, RASMUS, SHAMER, JEREMY, M. PLS_Toolbox 3.0, Eigenvector Research Incorporated, capítulo 4; 2003.