



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**ROMILAINE MANSANO NICOLAU DE SOUZA**

**CARACTERIZAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS  
TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS PELA COMPOSIÇÃO  
DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS**

---

Londrina  
2009

**ROMILAINE MANSANO NICOLAU DE SOUZA**

**CARACTERIZAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS  
TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS PELA COMPOSIÇÃO  
DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação, em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi

Londrina  
2009

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

N639c Nicolau-Souza, Romilaine Mansano.  
Caracterização e discriminação de cafés torrados e moídos comerciais pela  
composição de substâncias bioativas / Romilaine Mansano Nicolau de  
Souza. – Londrina, 2009.  
106 f. : il.

Orientador: Marta de Toledo Benassi.  
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual  
de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós Graduação em  
Ciência de Alimentos, 2009.  
Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Análise – Teses. 2. Compostos bioativos – Teses. 3.  
Cafeína – Teses. 4. Café – Torrefação – Teses. I. Benassi, Marta de Toledo. II.  
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de  
Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 641.002.61

**ROMILAINE MANSANO NICOLAU DE SOUZA**

**CARACTERIZAÇÃO E DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS  
TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS PELA COMPOSIÇÃO  
DE SUBSTÂNCIAS BIOATIVAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação, em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi  
(DCTA/CCA/UEL)

---

Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf  
(QUÍMICA/CCE/UEL)

---

Dra. Maria Brígida dos Santos Scholz  
Ecofisiologia/IAPAR

Londrina, 17 de março de 2009.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por guiar os meus passos, permitindo-me alcançar inumeráveis vitórias.

A orientadora e amiga Dra. Marta de Toledo Benassi, pela atenção e paciência que sempre me dedicou e pela confiança em mim depositada no desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pelos valiosos conselhos, nos momentos certos.

Ao meu querido esposo, Marcelo, pelo carinho, incentivo a superar qualquer dificuldade e por acreditar nos meus sonhos, compartilhando-os comigo. Obrigada por ser meu companheiro de todas as horas.

Sou eternamente grata a meus pais, José João e Odete, pois não mediram esforços para me proporcionar uma boa formação. Obrigada por cada gesto de amor demonstrado durante a minha vida.

Aos meus familiares, Renato, Rômulo, Márcia, Evelize, Maria Antônia, João Pedro, Beatriz, Irene, Michelle, Henrique e Mariana, por estarem sempre presentes.

Aos amigos Rafael Carlos Eloy Dias e Gisele André Baptista Canuto, pelos conhecimentos repassados e colaboração indispensável para a realização desta pesquisa. Obrigada pela disponibilidade, ajuda e amizade.

Aos professores, funcionários e amigos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos, convivência e por trilharem junto comigo esta etapa importante da minha vida.

Ao técnico João Pereira dos Santos, do Laboratório de Apoio a Pesquisa Agropecuária (LAPA), pelo auxílio na manutenção do HPLC.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) e a Cia. Iguaçu de Café Solúvel, em particular a Dra. Maria Brígida dos Santos Scholz e a pesquisadora Josiane Alessandra Vignoli, a empresa Odebrecht, e as cooperativas agroindustriais COROL

e COCAMAR, pelo fornecimento de parte das amostras para este estudo.

A Fernanda Gonçalves Campanha, pela ajuda intelectual.

Ao professor Dr. Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva por ceder o programa Statistica 7.1.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café, pelo apoio financeiro.

*“O conhecimento é orgulhoso por ter aprendido tanto;  
a sabedoria é humilde por não saber mais”*

*William Cowper*

NICOLAU-SOUZA, Romilaine Mansano. **Caracterização e discriminação de cafés torrados e moídos comerciais pela composição de substâncias bioativas.** 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

## RESUMO

A produção e comercialização de café têm importância relevante na economia mundial, destacando-se as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial do grão, sendo o único grande produtor que cultiva as duas espécies. O conilon é muitas vezes adicionado ao arábica, de maior valor comercial e qualidade sensorial, para elaboração das misturas comerciais. Os grãos crus das duas espécies podem ser distinguidos visualmente, porém os indicadores visuais são eliminados nos processos de torra e moagem, requisitando métodos alternativos de diferenciação. A literatura identifica vários componentes como potenciais discriminadores para as espécies *Coffea arabica* e *C. canephora*, tais como cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, ácido clorogênico (5-ACQ) (hidrossolúveis), e os diterpenos caveol e cafestol (lipossolúveis). O estudo objetivou caracterizar cafés torrados e moídos comerciais com relação aos constituintes hidro e lipossolúveis e avaliar a relevância de cada parâmetro na discriminação por análise estatística multivariada. Cafés arábica e conilon com torra próxima a dos produtos comerciais foram utilizados para a comparação. Os cafés foram também caracterizados quanto à umidade e cor. Para quantificação, as amostras foram extraídas com acetonitrila/água (5:95, v/v) a 80 °C/10 min (hidrossolúveis) e por saponificação direta a quente, extração com tercbutil metil éter e limpeza com água (diterpenos). Para análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi utilizada fase reversa, empregando-se como fase móvel para os hidrossolúveis, um gradiente de ácido acético 5 % (A) e acetonitrila (B) (0 a 5' - 5 % de B; 5' a 10' - 5 a 13 % de B, linear; 10' a 35' - 13 % de B), e para os lipossolúveis, uma eluição isocrática com acetonitrila:água (55:45, v/v). Os teores de ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol variaram nos cafés comerciais de 0,021 a 0,038; 0,22 a 0,96; 0,14 a 1,20; 1,00 a 2,02; 0,10 a 0,80 e 0,25 a 0,55 g/100 g, respectivamente. A avaliação de cor e dos teores dos compostos sensíveis a temperatura (ácido nicotínico, trigonelina e 5-ACQ) indicou semelhança no grau de torra dos produtos. Ácido nicotínico mostrou-se um discriminador do processo de torra. Trigonelina e 5-ACQ destacaram-se pela variabilidade tanto entre as amostras de arábica e conilon como nos cafés comerciais. O maior potencial de discriminação entre as espécies foi atribuído aos parâmetros termoestáveis (cafeína, caveol e cafestol). Cafés *Gourmet* apresentaram altas concentrações de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e baixos teores de cafeína, indicativos de presença de café arábica. No geral, maiores teores de cafeína e menores de caveol e cafestol foram relacionados a proporções de conilon mais elevadas no produto, constatando-se uma tendência de diminuição na razão caveol/cafestol e aumento na razão cafeína/caveol. Foram assim propostos dois novos parâmetros, razões caveol/cafestol e cafeína/caveol, como ferramentas para avaliação da adição de café conilon em produtos comerciais.

**Palavras-chave:** *Coffea arabica*. *Coffea canephora*. CLAE.

NICOLAU-SOUZA, Romilaine Mansano. **Characterization and discrimination of commercial roasted and ground coffees by the composition of bioactive compounds**. 2009. 117p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

## ABSTRACT

The production and commercial trade of coffee have an important role in the worldwide economy, and is mainly accounted for *Coffea arabica* and *Coffea canephora* species. Brazil is the world largest producer and exporter of the grain and the only major producer that cultivates the two species. For preparation of commercial coffee blends, robusta coffee is often added to arabica, considered of superior sensory quality and high commercial value. The green beans of both species can be distinguished visually. However, visual indicators are eliminated after roasting and grinding, so an alternative method to differentiation is required. Literature described several components as potential discriminators for *Coffea arabica* and *C. canephora* species, such as caffeine, trigonelline, nicotinic acid, chlorogenic acid (5-CQA) (water-soluble compounds), and the diterpenes kahweol and cafestol (fat-soluble compounds). The aim of the work was to characterize commercial roasted and ground coffees with respect to the water and fat-soluble constituents and evaluate the relevance of each parameter in discrimination by multivariate statistical analysis. Arabica and robusta coffees presenting degree of roasting similar of commercial products were used for comparison. Samples were also characterized by moisture and color evaluation. Water-soluble compounds were extracted with acetonitrile/water (5:95, v/v) at 80° C/10 min. The extraction of diterpenes was carried out by direct hot saponification, extraction with terc-butyl methyl ether and clean up with water. Reversed phase column, a gradient elution of 5 % acetic acid (A) and acetonitrile (B) (0 to 5' - 5 % B; 5' to 10' - 5 to 13 % B, linear; 10' to 35' - 13 % B) for water-soluble compounds and an isocratic elution (acetonitrile:water, 55:45, v/v) for diterpenes were used for high performance liquid chromatography (HPLC) analysis. The amounts of nicotinic acid, trigonelline, 5-CQA, caffeine, kahweol and cafestol in commercial coffees ranged between blends from 0.021 to 0.038, 0.22 to 0.96, 0.14 to 1.20, 1.00 to 2.02, 0.10 to 0.80 and 0.25 to 0.55 g/100 g, respectively. The evaluation of color and the levels of thermo labile compounds (nicotinic acid, trigonelline and 5-CQA) indicated similarity in the degree of roasting of products. Nicotinic acid was a discriminant of the roasting process. Trigonelline and 5-CQA presented the higher variability among the arabica and robusta samples as well as for the commercial coffees. The greatest potential for discrimination between species was attributed to the thermal stable parameters (caffeine, kahweol and cafestol). Gourmet coffees showed high concentrations of diterpenes, trigonelline and 5-CQA and low levels of caffeine, indicating the presence of arabica coffee. In general, higher levels of caffeine and lower content of kahweol and cafestol were associated to higher proportions of robusta in the product. Consequently, a tendency of decrease in the kahweol/cafestol ratio and a increase in the caffeine/kahweol ratio were observed. Therefore, two new parameters (kahweol/cafestol and caffeine/kahweol ratio) were proposed as a tool to evaluate the addition of robusta coffee in commercial products.

**Keywords:** *Coffea arabica*. *Coffea canephora*. HPLC.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

---

- Figura 1** – Estrutura química dos compostos cafeína, trigonelina, ácido nicotínico e 5-ACQ .....34
- Figura 2** – Estrutura química dos compostos caveol e cafestol .....35

### CAPÍTULO 2

---

- Figura 1** – Condições propostas para extração dos compostos hidrossolúveis .....67
- Figura 2** – Condições propostas para extração dos compostos lipossolúveis .....68
- Figura 3** – Cromatogramas típicos dos compostos hidrossolúveis em cafés torrados e moídos comerciais .....72
- Figura 4** - Cromatogramas típicos dos compostos lipossolúveis em cafés torrados e moídos comerciais .....73

### CAPÍTULO 3

---

- Figura 1** – Projeções das variáveis e das amostras nas componentes principais 1 e 2 .....96

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

---

- Tabela 1** – Condições cromatográficas empregadas na análise dos compostos hidro e lipossolúveis .....69
- Tabela 2** – Valores de luminosidade, tonalidade cromática e umidade (g/100 g) para as diferentes denominações das amostras comerciais de café torrado e moído .....70
- Tabela 3** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Tradicional (T) .....74
- Tabela 4** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Forte (F) .....74
- Tabela 5** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Extra Forte (EF) .....75
- Tabela 6** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados *Gourmet* (G) .....76
- Tabela 7** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados *Premium* (P), Aralto (A), Exportação (EX) e *Espresso* (ES) .....76

### CAPÍTULO 3

---

- Tabela 1** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol encontrados nas amostras puras de café conilon .....93
- Tabela 2** – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol encontrados nas amostras puras de café arábica .....94

<b>Tabela 3</b> – Teores dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol nas amostras comerciais de café torrado e moído .....	94
<b>Tabela 4</b> – Avaliação da torra para cafés comerciais, arábica e conilon, expressa em porcentagem de perda de peso (% PP) e parâmetros de cor (luminosidade, L*, e tonalidade cromática, H*) .....	97
<b>Tabela 5</b> – Avaliação da porcentagem de café conilon (% C) em cafés comerciais (Tradicional, <i>Gourmet</i> ), arábica e conilon pelos modelos matemáticos propostos por Dias (2005) e Campanha (2008) .....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a\*** – Componente vermelho-verde
- AA** – Análise de Agrupamento
- ABIC** – Associação Brasileira da Indústria de Café
- ACGs** – Ácidos clorogênicos totais
- ACM** – Análise de Correspondência Múltipla
- ACP** – Análise de Componentes Principais
- AFM** – Análise Fatorial Múltipla
- ANOVA** – Análise de Variância
- ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- b\*** – Componente amarelo-azul
- cafeína/cav** – Razão cafeína/caveol
- cav/caf** – Razão caveol/cafestol
- CG** – Cromatografia gasosa
- CLAE (HPLC)** – Cromatografia líquida de alta eficiência
- CNI** – Confederação Nacional da Indústria
- CP** – Componente Principal
- CV** – Coeficiente de variação
- DAD** – Detector de Arranjo de Diodos
- H\*** – Tonalidade cromática
- IAPAR** – Instituto Agrônomo do Paraná
- KOH** – Hidróxido de potássio
- L\*** – Luminosidade
- MAPA** – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MI** – Matéria Insaponificável
- OIC** – Organização Internacional do Café
- p** – Nível de significância
- PCR** – Reação em Cadeia de Polimerase
- PQC** – Programa de Qualidade do Café
- STF** – Supremo Tribunal Federal
- UV-Vis** – Regiões do espectro Ultravioleta e Visível
- 5-ACQ** – Ácido clorogênico (ácido 5-cafeoilquínico)
- % PP** – Porcentagem de perda de peso das amostras

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS..... 14**

---

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 A TRAJETÓRIA DO CAFÉ PELO MUNDO.....	19
2.2 PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO E CONSUMO DO CAFÉ.....	20
2.3 ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ COM A TORRA.....	25
2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES E VARIEDADES DE CAFÉ.....	28
2.5 DIFERENCIAÇÃO ENTRE ESPÉCIES DE CAFÉ .....	31
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA .....	36
3 OBJETIVOS .....	41
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
REFERÊNCIAS.....	42

### **CAPÍTULO 2 – TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CAFÉS**

#### **TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS .....**

---

RESUMO.....	63
1 INTRODUÇÃO .....	63
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	65
2.1 MATERIAL .....	65
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	66
2.2.1 Análise de Cor .....	66
2.2.2 Análise de Umidade .....	66
2.3 REAGENTES E PADRÕES .....	66
2.4 EQUIPAMENTO.....	67
2.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	67
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	69
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	70
3.2 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	71
4 CONCLUSÃO.....	80

REFERÊNCIAS.....	81
------------------	----

**CAPÍTULO 3 – DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS TORRADOS E MOÍDOS  
COMERCIAIS PELA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....87**

---

RESUMO.....	88
1 INTRODUÇÃO .....	88
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	90
2.1 MATERIAL .....	90
2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	91
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	92
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
4 CONCLUSÃO.....	102
REFERÊNCIAS.....	102

**CONCLUSÃO GERAL.....107**

---

**SUGESTÃO DE ESTUDOS FUTUROS.....108**

---

<b>ANEXOS .....</b>	<b>109</b>
ANEXO 1 –Curvas analíticas de calibração para ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol .....	110
ANEXO 2 –Parâmetros da regressão linear das curvas analíticas de calibração dos compostos analisados .....	112
ANEXO 3 –Dados estimados de perda de peso (% PP) para cafés comerciais, arábica e conilon .....	114
ANEXO 4 –Razões caveol/cafestol e cafeína/caveol para as amostras comerciais .....	115

## **CAPÍTULO 1**

---

### **INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS**

---

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o café é o segundo maior gerador de riquezas do mundo, sendo superado apenas pelo petróleo. Sua produção e comercialização têm importância relevante na economia, constituindo-se num dos principais produtos de exportação de alguns países menos desenvolvidos (FINEP, 2009).

O Brasil está consolidado como o maior produtor e exportador mundial do grão, sendo sua competitividade atribuída a melhoria de produtividade, qualidade e diversidade de variedades de café conseguidas pelos produtores brasileiros (ABIC, 2009; CNC, 2009). Conhecido pela quantidade de café que produz, o país começa a marcar sua presença no mundo dos cafés de qualidade (MORI, 2002). O conceito de qualidade abrange não apenas as características intrínsecas do produto, como também as de seu processo produtivo, que deve ocorrer dentro dos princípios de preservação ambiental e de promoção humana, gerando produtos que apresentem qualidade total certificada (SÃO PAULO, 1999).

O consumo brasileiro de café vem crescendo continuamente (4,5 % ao ano no mercado interno contra 2,0 % no mundo) e estima-se que o país consumirá 21 milhões de sacas em 2010 podendo tornar-se o maior consumidor mundial, posto ocupado hoje pelos Estados Unidos. O crescimento do consumo interno pode ser atribuído a fatores como a melhoria da qualidade do café e a percepção dos efeitos benéficos na saúde humana (ABIC, 2009; OIC, 2009). As diferentes espécies e variedades de café produzidas, associadas à diversidade na ocupação geográfica das plantações do produto brasileiro (fatores edafo-climáticos) e nos processos empregados, possibilitam à indústria nacional a elaboração de um grande número de misturas de grãos (*blends*) para atender aos consumidores (EMBRAPA, 2009).

Os aspectos sensoriais da bebida, conhecida pelo sabor e aroma fortes e característicos, são influenciados por safra, espécie, composição química, tratos agrícolas (colheita, local de cultivo, umidade) e processos de secagem, fermentação, torra, moagem e acondicionamento (FERNANDES et al., 2003; RUBAYIZA; MEURENS, 2005).

No que diz respeito às espécies de café, destacam-se pelo maior interesse econômico *Coffea arabica* (arábica) e *Coffea canephora* (conilon), que

diferem consideravelmente no preço, qualidade e aceitabilidade (CARVALHO et al., 2001; CEPLAC, 2009; CONAB, 2009). O café arábica produz uma bebida com melhor característica sensorial. O café conilon, de menor valor comercial, é adicionado ao arábica, em *blends* comerciais, para padronização de sabor e diminuição dos custos do produto final (BRAGANÇA et al., 2001; CARVALHO et al., 2001; CEPLAC, 2009; MENDES, 1999; SOUZA et al., 2004).

Constam na legislação brasileira, normas relativas às características do café torrado. Em regulamento técnico, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) fixou a identidade e as características mínimas de qualidade a que deve obedecer o café torrado (BRASIL, 2005). Outro regulamento técnico do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) define o padrão oficial de classificação do café torrado em grão e do café torrado e moído, com os requisitos de identidade e qualidade, amostragem, modo de apresentação e rotulagem (BRASIL, 2008). Existem, ainda, legislações específicas em algumas unidades da federação sobre o tema. No estado de São Paulo, vigora uma resolução que define que na rotulagem de café torrado em grão e café torrado e moído pode constar a variedade, a origem, a categoria de qualidade e/ou denominação específica do café (SÃO PAULO, 2007). Com relação ao estado do Paraná, a Lei nº 13.519/02 estabelece a obrigatoriedade de informação, na embalagem de todo o café comercializado no estado, sobre a porcentagem de cada espécie vegetal que compõe o produto e determina que a embalagem deve apresentar um selo de qualidade emitido pela Associação Paranaense de Cafeicultores (Apac), com fiscalização de entidades vinculadas à administração pública do estado (PARANÁ, 2002). A lei paranaense foi questionada, em 2003, pela Confederação Nacional da Indústria (CNI), mas o Supremo Tribunal Federal (STF) confirmou, em maio de 2008, a constitucionalidade da lei e a necessidade de ajuste no artigo 2º, que determinava a aplicação da norma na comercialização de café em âmbito nacional, retirando a expressão “no Brasil” do dispositivo (STF, 2009).

Para cafés torrados e moídos comerciais são descritas três categorias de produtos: Tradicional (constituído de café arábica blendado com café conilon, com limite até 30 %), Superior (arábica blendado com conilon, até o limite de 15 %) e *Gourmet* (constituído unicamente de café arábica) (ABIC, 2009; BRASIL, 2008; SÃO PAULO, 2007). O café Tradicional se enquadra na escala sensorial entre 4,5 e 5,9 (“regular”). Percebe-se a presença de odores e sabores estranhos, acidez

baixa, amargor fraco a moderadamente intenso, adstringência e menos corpo que o café das outras duas categorias. O café Superior se enquadra na escala sensorial entre 6,0 e 7,2 (“bom”). Caracteriza-se por ter aroma característico, acidez baixa a moderada, amargor moderado, sabor característico e equilibrado, livre de sabor fermentado, mofado e de terra, baixa adstringência e razoavelmente encorpado. O café *Gourmet* se enquadra na escala sensorial entre 7,3 e 10,0 (“muito bom”). Possui aroma característico marcante e intenso, acidez moderada a alta, amargor típico, sabor característico, equilibrado, limpo, livre de sabores estranhos, nenhuma adstringência, encorpado, suave (BRASIL, 2008; SÃO PAULO, 2007). Além das designações de qualidade, está previsto o uso dos termos muito clara, clara, média, escura e muito escura para indicar a torra do produto (ABIC, 2009; BRASIL, 2008).

A torra é uma das etapas mais importantes no processamento do café, tendo em vista que ocorrem profundas transformações físico-químicas, estruturais e sensoriais no grão de café verde (PITTIA; DALLA ROSA; LERICI, 2001; SCHENKER et al., 2000). O ponto de torra pode ser definido pela medida de cor e cada indústria possui um padrão característico para este processo. O grau de torra é determinante na qualidade final da bebida, pois evidencia e/ou esconde muitas características do grão. Para cada cliente ou mercado consumidor, para cada variedade de café há um grau de torra diferente. Esta é a marca registrada de cada empresa e seus diferentes produtos. Os cafés brasileiros caracterizam-se por apresentar, em geral, torra excessiva, onde o café atinge uma coloração marrom escuro, com baixa qualidade de bebida (FERNANDES et al., 2001). Embora isto seja uma questão de preferência, a torra mais intensa, que definiu um padrão de sabor brasileiro “queimado” e bebida extremamente escura, amarga e com reduzido aroma, pode mascarar procedimentos ilícitos, como adulterações (FERNANDES et al., 2001; MOURA et al., 2007a). O surgimento de cafés mais nobres no mercado, em função da abertura comercial e da experiência de consumidores nacionais, adquirida com produtos de qualidade no exterior, tem levado ao questionamento deste padrão nacional de torra (MOURA et al., 2007a).

O consumidor deve ser informado sobre o que é qualidade no café, pois muitas vezes não tem referências claras para distinguir uma bebida tão complexa e variável no aroma e sabor (MORI, 2002). A informação clara e precisa, na embalagem, quanto à espécie de café e grau de torra, disponibiliza ao consumidor um produto de melhor qualidade, uma vez que ele pode escolher o que

o agrada.

Os grãos crus dos cafés arábica e conilon podem ser distinguidos facilmente, pois possuem cor, formato e tamanho diferenciados. Entretanto, após a torra e moagem, não se identificam essas variedades visualmente, sendo necessárias outras formas de discriminação (ALVES et al., 2009; CIZKOVÁ et al., 2007; KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995; LAGO, 2001), possibilitando detectar a adição fraudulenta ou acidental de café conilon ao arábica no produto comercial.

Alguns compostos hidrossolúveis, como cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos (ALVES, 2004; BICCHI et al., 1995; CAMPA et al., 2004; CASAL et al., 2000; DIAS, 2005; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998), e lipossolúveis, como os diterpenos caveol e cafestol (CAMPANHA, 2008; DIAS; SCHOLZ; BENASSI, 2006; FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; KURZROCK; SPEER, 2001a, 2001b; LAGO, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; TEWIS; MONTAG, 1991; URGERT et al., 1995), foram relatados como potenciais ferramentas de identificação das espécies arábica e conilon pelo fato de estarem presentes em diferentes teores nestas espécies.

Tendo em vista que, usualmente, nas misturas comerciais de café torrado e moído não se sabe espécie ou grau de torra do grão, a caracterização e separação dos produtos por meio da abordagem multivariada utilizando os compostos hidro e lipossolúveis permitiria verificar a possibilidade de identificação da adição de café conilon em amostras comerciais.

Dentro do contexto do trabalho, o capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica, abrangendo um panorama da produção, exportação e consumo do café no Brasil, descrição da composição química do café e sua alteração com o processo de torra, caracterização e diferenciação entre as espécies de café, sendo finalizado com os objetivos do estudo.

O capítulo 2 refere-se à caracterização de cafés torrados e moídos comerciais pela cor e pela composição de ácido nicotínico, trigonelina, ácido clorogênico (5-ACQ), cafeína, caveol e cafestol, compostos bioativos e potencialmente discriminadores das espécies arábica e conilon.

No capítulo 3, utilizou-se uma técnica multivariada (Análise de Componentes Principais) a fim de discriminar amostras comerciais de café torrado e moído pela composição dos constituintes químicos determinados. Os resultados foram comparados com os obtidos para amostras de espécie conhecida (arábica e conilon). Avaliou-se a relevância dos parâmetros na discriminação dos cafés.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A TRAJETÓRIA DO CAFÉ PELO MUNDO

As origens do café remontam ao continente africano, na Etiópia, e umas das lendas mais difundidas para sua descoberta é a respeito de um jovem pastor de nome Kaldi, que viveu na província de Kaffa por volta do ano 800. O pastor observou agitação no seu rebanho quando as cabras comiam os frutos vermelhos dos arbustos existentes nos campos de pastoreio. Kaldi experimentou e gostou do efeito estimulante que os frutos proporcionaram e comentou sua descoberta com um dos monges do monastério local (ABIC, 2009; CNC, 2009).

Existem registros de sua utilização desde a Pérsia, no século VIII, e da migração para a Arábia onde ocorreu a propagação da cultura do café. Os árabes foram os primeiros a cultivar cafezais e pioneiros no hábito de beber café. O consumo tornou-se tão popular que a infusão passou a ser chamada *Kahwah* ou *Cahue*, que significa "força", ou *Karah* ou *Gavah*, "vinho". Por isso, o café era conhecido como "vinho da Arábia" quando chegou à Europa, em 1615, trazido por comerciantes italianos em suas viagens ao Oriente. Porém, como era considerada uma bebida maometana, seu consumo foi liberado somente após o Papa Clemente VIII provar e "absolver" a bebida. Casas de café foram abertas e o consumo consagrado por nomes como Napoleão, Rousseau, Voltaire, Richelieu, Bach, Diderot e outros (ABIC, 2009; CNC, 2009; COFFEE BREAK, 2009).

Até o século XVII, somente os árabes produziam café. Alemães, franceses e italianos queriam desenvolver o plantio em suas colônias, mas foram holandeses que conseguiram e cultivaram as primeiras mudas no jardim botânico de Amsterdã. Iniciaram em 1699 plantios experimentais na ilha de Java, atual Sri Lanka, e a experiência trouxe lucro, encorajando outros países. Em 1714, os holandeses presentearam Luís XIV da França com um pé de café, e as mudas foram levadas para as ilhas de Sandwich e Bourbon. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio de café para outras colônias em países africanos e

a sua chegada na América (Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guiana Francesa). Em 1727, época em que o grão já possuía grande valor comercial, algumas mudas foram trazidas da Guiana Francesa para o Brasil, em Belém, pelo oficial Francisco de Mello Palheta (ABIC, 2009; CNC, 2009; OIC, 2009).

Em sua trajetória pelo Brasil, a cultura do café ocupou vales e montanhas, possibilitando o surgimento e crescimento de centros urbanos, por todo o interior do estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná. Ferrovias foram construídas para o escoamento da produção impulsionando o comércio inter-regional. Por quase um século, o café foi a grande riqueza brasileira, acelerando o desenvolvimento e inserindo o país nas relações internacionais de comércio. Assim, em um espaço de tempo relativamente curto, o café passou de uma posição secundária para a de produto-base da economia brasileira, ocorrendo as primeiras exportações em 1779 e tornando-se expressivas a partir de 1806 (ABIC, 2009).

Os negócios relacionados ao café são dos mais importantes para o comércio mundial, há muitos anos, perdendo em valor somente para a *commodity* petróleo (FINEP, 2009; NOGUEIRA et al., 2000).

## **2.2 PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO E CONSUMO DO CAFÉ**

A importância da cafeicultura brasileira pode ser visualizada pelo volume de produção, pelo consumo interno, pela sua participação na pauta de exportação e pela capacidade de geração de emprego e de renda na economia (TEIXEIRA, 2002). Segundo estatísticas da Organização Internacional do Café (OIC), a produção mundial do grão para a safra 2008/2009 deverá totalizar 134,2 milhões de sacas (60 quilos) de café beneficiado, mas o esperado em 2009/2010 é um *déficit* de pelo menos cinco milhões de sacas. Para esta safra, estima-se que o Brasil participará com cerca de 37,8 milhões de sacas o que representa uma redução de 17,7 % em relação à temporada anterior, de 45,9 milhões de sacas, considerada a segunda maior safra dos últimos 10 anos. Entre os fatores que contribuem para essa queda destaca-se a baixa produtividade no ciclo bienal do grão arábica (CONAB, 2009; OIC, 2009). Em termos gerais, o Brasil é o principal produtor (2,4 milhões de hectares de área cultivada) e exportador de café no mundo,

sendo responsável por 31,5 % do mercado internacional (CECAFÉ, 2009; CONAB, 2009).

O café está presente em 1,9 mil municípios brasileiros, envolvendo 250 mil produtores e gerando emprego para 8,4 milhões de pessoas, em toda a sua cadeia produtiva. As áreas cafeeiras estão concentradas no centro-sul do país, com destaque para os estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo e Paraná. A região Nordeste também tem plantações na Bahia, e da região Norte pode-se destacar Rondônia (ABIC, 2009; CNC, 2009). O maior produtor é o estado de Minas Gerais (48,6 %), seguido por Espírito Santo (25,0 %), São Paulo (8,9 %), Bahia (5,3 %), Rondônia (4,7 %) e Paraná (4,6 %) (CONAB, 2009).

Em 2008, as exportações brasileiras de cafés em grão e industrializado registraram recorde em volume de vendas (29,4 milhões de sacas) e de receita (US\$ 4,7 bilhões), representando 6,6 % do total de exportação do agronegócio brasileiro no período, e a estimativa para 2009 é que o volume exportado atinja 30,1 milhões de sacas. A exportação do café brasileiro é basicamente de grão beneficiado, uma pequena parte de café solúvel e uma quantidade menor de café torrado e moído (CECAFÉ, 2009; CONAB, 2009). Do total de grão verde exportado o café arábica representa aproximadamente 92 % e o café conilon aproximadamente 8 %. As exportações de café arábica em 2009 estão estimadas em 23,3 milhões de sacas, ante 24,0 milhões em 2008, enquanto as do conilon estão estimadas em 1,9 milhões de sacas contra 2,1 milhões no ano passado (CECAFÉ, 2009). Entre os principais destinos do café verde estão Alemanha, Estados Unidos, Itália, Bélgica, Japão e Espanha. Os principais mercados importadores de café torrado e moído e solúvel foram Estados Unidos, Rússia, Reino Unido, Itália, Argentina, Ucrânia e Japão (BRASIL, 2009).

No caso do café torrado e moído, que movimenta cerca de 100 milhões de sacas por ano no mercado internacional, a pequena participação do Brasil está relacionada ao histórico da indústria, que sempre esteve voltada ao mercado interno. Atualmente os exportadores (Alemanha, Bélgica e Itália) não são os países produtores, mas os que compram o café verde e o industrializam. A indústria brasileira dispõe de condições de competir no mercado internacional, e trabalha com capacidade ociosa (EMBRAPA, 2009; SAES; NAKAZONE, 2004).

No Brasil, o café foi tradicionalmente tratado como um produto homogêneo, priorizando-se a quantidade exportada de grãos, e não a preferência

dos consumidores. A participação do Brasil, que na década de 60 chegou a mais de 36 % do total de exportações mundiais de café, decresceu a 23 % nos anos 90. A redução da participação do café brasileiro no mercado foi atribuída tanto a intervenção do governo na comercialização do produto, como a pouca eficiência do setor privado no estabelecimento de políticas adequadas de melhoria de qualidade, de agregação de valor ao produto e de *marketing* (SAES; FARINA, 1999). Assim, observou-se a necessidade de maior qualidade e redução de custos, para atender a demanda de consumidores cada vez mais exigentes (COSTA ; CARVALHO, 2006).

Um desafio da cafeicultura nacional é tornar o produto brasileiro conhecido pela qualidade, uma vez que internacionalmente sua imagem positiva baseia-se mais no aspecto econômico, sendo atrativo por seus baixos preços (ASSAD et al., 2002; LOPES, 2000). Atualmente, o Brasil não só produz quantidade, mas também com qualidade (MORI, 2002). Apresenta a vantagem em relação aos outros produtores de possuir um parque cafeeiro complexo e diverso, que produz uma grande variedade de tipos de bebidas, podendo atender a exigências por preços e produtos sensorialmente diferenciados (EMBRAPA, 2009; SAES; NAKAZONE, 2004).

Verifica-se atualmente um aumento constante do consumo mundial de café, que em 2008 atingiu 128 milhões de sacas de 60 quilos sendo esperado consumo de 132 e 134 milhões de sacas para os anos de 2009 e 2010, respectivamente. O Brasil ocupa hoje a posição de segundo maior consumidor, atrás apenas dos Estados Unidos. O consumo interno brasileiro de café evoluiu 25 %, no período de 2003 a 2007, na ordem de 4,5 % em 2008 e a expectativa é que esta taxa de expansão se repita em 2009, visto que pesquisas da Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC) indicam que 97 % da população acima de 15 anos declararam que consomem e que vão continuar consumindo em 2009. O crescimento do mercado interno da cafeicultura deve fazer com que o Brasil alcance a meta de consumo de 21 milhões de sacas de 60 quilos até 2010 (ABIC, 2009; CONAB, 2009; OIC, 2009).

Dados da ABIC mostram o aumento das vendas do produto internamente (BRASIL, 2009). Em 2008, o consumo per capita brasileiro foi de 5,43 quilos de café em grão cru por habitante por ano, semelhante ao da Alemanha (5,86 kg/hab/ano), da Itália (5,63 kg/hab/ano) e da França (5,07 kg/hab/ano), que apresentam o maior consumo per capita em todo o mundo após os países nórdicos

como a Finlândia (12,0 kg/hab/ano). Considerando o café já torrado e moído, o consumo per capita de 4,34 quilos, quase 74 litros, por habitante por ano, aproxima-se ao consumo histórico de 1965, que foi de 4,72 kg/hab/ano. O consumo interno no Brasil corresponde a mais de 50 % do volume total de café consumido por todos os países produtores do grão (CONAB, 2009; OIC, 2009).

Consumidores exigentes obrigam a cadeia do café ao aperfeiçoamento dos serviços e à manutenção da qualidade dos produtos. Cabe lembrar que o perfil de consumo de café no Brasil é característico de país produtor, onde a facilidade de obtenção de matéria-prima possibilita a utilização pela indústria de subprodutos do café e de impurezas. Além disso, o consumidor médio adquire produtos considerando principalmente o preço, independentemente de correlação direta com a qualidade global e sensorial (ENSEI NETO, 2009).

O crescimento anual do consumo no país, superior à média internacional (2,0 % ao ano), está ligado à melhoria da qualidade do produto, à consolidação do mercado dos cafés diferenciados e de alta qualidade e às novas categorias de produtos definidas pelo Programa de Qualidade do Café (PQC), que passaram a ser identificadas pelos Símbolos de Qualidade Tradicional, Superior e *Gourmet*. Uma das finalidades do Programa é informar, ao consumidor, as características sensoriais do produto e a espécie de café utilizada. Destaca-se também a introdução do Programa Café e Saúde, focado na divulgação de informações e educação dos consumidores (ABIC, 2009; BRASIL, 2009; EMBRAPA, 2009).

O interesse pelo café e o aumento de seu consumo também estão associados com a discussão e divulgação dos efeitos na saúde humana, atribuídos à bebida (ABIC, 2009). Vários trabalhos na literatura relataram a correlação entre a ingestão da bebida e efeito preventivo contra oxidação do DNA, incidência e redução do risco de desenvolvimento de doenças coronarianas, diabetes, Parkinson, Alzheimer, cânceres de rins e, em uma menor extensão, seios e colo-retal (ABRAHÃO, 2007; ARAÚJO, 2007; DUARTE, 2004; FERRARI; TORRES, 2003; HIGDON; FREI, 2006; NASCIMENTO, 2006; NKONDJOCK, 2008; SOFI et al., 2007; WU et al., 2008). A atividade antioxidante do café contribui, ainda, significativamente para a proteção do fígado contra o desenvolvimento de doenças como injúrias hepáticas e cirrose (CAVIN et al., 2008; LANG, 2006; LARSSON; WOLK, 2007; OKANO et al., 2008; RUHL; EVERHART, 2005; TAO et al., 2008).

A influência dos compostos específicos da bebida na saúde também tem sido estudada, destacando-se a atividade antioxidante e a redução do risco de doenças crônicas não transmissíveis. Entre os componentes mais pesquisados estão cafeína, ácidos clorogênicos e os diterpenos caveol e cafestol (ARAÚJO; MANCINI FILHO, 2006; BOEKSCHOTEN et al., 2003; BONITA et al., 2007; GÓMEZ-RUIZ; LEAKE; AMES, 2007; MATTIOLI, 2007; OKANO et al., 2008; TAO et al., 2008). A trigonelina também vem sendo indicada por apresentar atividade contra células cancerosas (HIRAKAWA et al., 2005), regeneração de neurônios (TOHDA; KUBOYAMA; KOMATSU, 2005) e atuar na melhora de desordem na audição induzida pelo diabetes (HONG et al., 2008). López-Galilea, Peña e Cid (2008) reportaram, no entanto, que a trigonelina não apresenta um potencial antioxidante.

A cafeína é conhecida pelas propriedades estimulantes sobre o sistema nervoso central e está associada a melhoras no estado de alerta, na capacidade de aprendizado e na realização de atividades físicas (FARAH et al., 2006). Em contrapartida, ela pode afetar negativamente o controle motor e a qualidade do sono, bem como causar irritabilidade em indivíduos com quadro de ansiedade (LORIST; TOPS, 2003). Seu consumo regular parece elevar a pressão arterial de forma persistente e, desta forma, indivíduos com hipertensão arterial, doença coronariana e arritmia cardíaca deveriam ser encorajados a reduzir seus níveis de ingestão de cafeína (JAMES, 2004; KARATZIS et al., 2005; LOVALLO et al., 2004).

Higdon e Frei (2006) recomendaram mais estudos sobre o efeito do consumo de cafeína em pessoas com hipertensão arterial, crianças, adolescentes e idosos, por serem mais vulneráveis aos efeitos adversos da cafeína e, ainda, sugeriram que gestantes limitem a ingestão da bebida café para evitar aborto ou prejudicar o crescimento fetal. Os autores associaram o efeito neuroprotetor da cafeína com a redução do risco de desenvolvimento da doença de Parkinson e concluíram que, no geral, constam evidências de que os efeitos positivos relacionados ao consumo moderado (3 a 4 xícaras diárias) de café parecem superar os eventuais impactos negativos.

Algumas pesquisas abordaram o potencial antioxidante da cafeína (BREZOVÁ; SLEBODOVÁ; STASKO, 2008; LÓPEZ-GALILEA; PEÑA; CID, 2008; OKANO et al., 2008; TAO et al., 2008), dos ácidos clorogênicos (GÓMEZ-RUIZ; AMES; LEAKE, 2008; LÓPEZ-GALILEA; PEÑA; CID, 2008; MOREIRA et al., 2005;

NAIDU et al., 2008; PEREIRA et al., 2003; PRICE et al., 2006; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2008; SACCHETTI et al., 2009; TAO et al., 2008) e de produtos da reação de Maillard como as melanoidinas (ARAÚJO, 2007; BEKEDAM; SCHOLS; VAN BOEKEL, 2008; DEL CASTILLO; GORDON; AMES, 2005; DELGADO-ANDRADE; MORALES, 2005; GÓMEZ-RUIZ; AMES; LEAKE, 2008; SACCHETTI et al., 2009; SUMMA et al., 2007).

McCarty (2005) e Shearer et al. (2003) relataram que os ácidos clorogênicos, são os prováveis responsáveis pela diminuição do risco de diabetes. Estes compostos apresentam propriedades benéficas à saúde, não só devido ao seu potencial antioxidante e hipoglicemiante, mas também como agentes hepatoprotetores e antivirais (FARAH; DONANGELO, 2006).

Outros autores observaram propriedades antioxidantes e antiinflamatórias, efeitos hepatoprotetor e anticarcinogênico para os diterpenos caveol e cafestol, presentes no café (CAVIN et al., 2002; HIGGINS et al., 2008; KIM et al., 2006; LEE; CHOI; JEONG, 2007; LEE; JEONG, 2007; TAO et al., 2008). No entanto, os diterpenos, principalmente cafestol, também foram relatados como causadores de efeitos indesejáveis no organismo humano como a elevação da taxa de colesterol sanguíneo (RICKETTS, 2007; RICKETTS et al., 2007; ROSS et al., 2001; URGERT; KATAN, 1997).

### **2.3 ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ COM A TORRA**

O café verde é composto por mais de 700 componentes, incluindo alcalóides como a cafeína, minerais, ácidos clorogênicos, ácidos alifáticos, lipídios, carboidratos e aminoácidos (NASCIMENTO, 2006; SOBOLÍK et al., 2002).

Dentre os processos a que o grão de café é submetido após a colheita, a torra (também denominada torrefação, torragem ou torração, quando referente ao café) é considerada a mais significativa para o desenvolvimento de aroma e sabor, que são conferidos por compostos voláteis presentes antes e principalmente após a torra. O café como grão verde não contém as características encontradas na bebida, mas quando ele passa pelo processo de torra, que envolve muitas reações complexas com mecanismos ainda relativamente pouco definidos,

resulta em atributos sensoriais característicos (OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003). Nesta etapa, são observadas alterações físicas e químicas nos grãos, necessárias à qualidade final da bebida, ocorrendo reações de desidratação, hidrólise, fracionamento e catálise, que liberam gases e formam princípios aromáticos (FERNANDES et al., 2001; LOPES, 2000). É induzida, por exemplo, a degradação de trigonelina em ácido nicotínico (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; TAGUCHI; SAKAGUCHI; SHIMABAYASHI, 1985; VIANI; HORMAN, 1974). Durante a torra, a sacarose é transformada em produtos de reação de Maillard (CARVALHO; CHAGAS; SOUZA, 1997; VILAS BOAS et al., 2001), verificando-se a formação de pigmentos de massa variável que darão origem às características específicas do café (LOPES, 2000; MORAES; TRUGO, 2001). A quantidade e a composição dos precursores de aroma e sabor têm, portanto, um efeito relevante na qualidade final do produto torrado (BEKEDAM; SCHOLS; VAN BOEKEL, 2008; DE MARIA et al., 1994).

Os compostos aromáticos são formados à medida que a torra se desenvolve (SCHENKER et al., 2000; SCHENKER et al., 2002). Assim, em torras claras a formação destes compostos atinge baixas concentrações (SILWAR; LÜLLMANN, 1993), mas quando o café é torrado em excesso desenvolve aroma e sabor intensos de queimado e aumenta significativamente o sabor amargo (NEBESNY; BUDRYN, 2006).

O gosto amargo próprio do café depende de substâncias de ocorrência natural, denominadas metilxantinas, que incluem cafeína, alguns ácidos fenólicos (trigonelina e ácidos clorogênicos), ácidos carboxílicos e alguns aminoácidos e proteínas, mas provém principalmente de compostos formados na torra. São aproximadamente 800 voláteis que aparecem em concentrações variáveis, dependendo das condições do processo de torra do grão, como tempo, temperatura e tipo de torrador (ARAÚJO, 2001; NOLLET, 1996). A percepção de amargo no café é aceitável até certo ponto e é significativamente dependente do grau de torra do café (MENDES; MENEZES; SILVA, 2001).

Em uma torra convencional, a faixa de temperatura utilizada varia entre 200 e 230 °C, com tempo variando entre 12 e 20 minutos, e pode ser classificada como clara, média e escura. A primeira produz um café de maior acidez, sabor e aroma suaves, com menos amargor e maior preservação de lipídios aromáticos e açúcares. A torra média acentua o sabor e aroma. A torra escura

diminui a acidez e confere maior evidência ao amargor, produzindo grãos com aspecto oleoso devido à perda de lipídios aromáticos, quebra e interação de aminoácidos, decréscimo de açúcares totais e formação de açúcares redutores (FRANÇA et al., 2001).

A trigonelina é um composto encontrado em baixa concentração no café verde (CLARKE; MACRAE, 1989), sensível à degradação com a torra, ocorrendo a formação de ácido nicotínico e de derivados do pirrol (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; KY et al., 2001; TAGUCHI; SAKAGUCHI; SHIMABAYASHI, 1985; TRUGO, 2003; VIANI; HORMAN, 1974). Produtos resultantes da degradação da trigonelina são potentes precursores de aroma e gosto amargo, contribuindo para a formação destas características na bebida do café (VIANI; HORMAN, 1974).

Os ácidos clorogênicos também são degradados durante a torra formando pirazinas, fenóis, ésteres fenólicos e, principalmente, o ácido quínico. A produção excessiva e/ou a degradação de ácido quínico tem sido associada à acidez indesejável quando o café é excessivamente torrado (acima de 20 % de perda de peso) ou quando a bebida permanece em aquecimento após o preparo (COFFEE RESEARCH INSTITUTE, 2008; LELOUP; LOUVRIER; LIARDON, 1995).

A cafeína, um dos principais alcalóides presentes no café, caracteriza-se como o composto da fração hidrossolúvel do grão menos afetado pela degradação. Observa-se que apresenta estabilidade a torra mesmo com o emprego de altas temperaturas (200 - 230 °C) (MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000).

O processo de torra dos grãos de café modifica significativamente a estrutura dos polissacarídeos presentes, que se decompõem em compostos de menor massa molar (despolimerização) aumentando a sua solubilidade (MACÍAS-MARTÍNEZ; RIAÑO-LUNA, 2002). Dependendo das condições de torra utilizadas, teores entre 12 e 40 % de polissacarídeos são degradados, sendo que a estabilidade térmica está relacionada aos diferentes tipos de açúcares. Monossacarídeos e oligossacarídeos são degradados primeiro pelo fato de serem convertidos rapidamente em produtos de reação de Maillard (OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003; REDGWELL et al., 2002).

Durante a torra do grão de café, o teor de lipídios aumenta proporcionalmente devido à degradação de carboidratos. Os lipídios são representados basicamente por triacilgliceróis (75 %) e pelos diterpenos (cerca de

20 %) (LAGO, 2001; LERCKER et al., 1996; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Os álcoois diterpênicos, caveol e cafestol, no geral são descritos por apresentar uma relativa estabilidade à temperatura (CAMPANHA, 2008; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; URGERT et al., 1995).

## **2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES E VARIEDADES DE CAFÉ**

O grão do café é obtido do cafeeiro, uma pequena árvore de folhas verdes, tipo arbusto, de origem tropical. Esta planta provém do gênero *Coffea*, família Rubiaceae (KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995). São conhecidas aproximadamente 100 espécies deste gênero, mas apenas 5 são cultivadas comercialmente (CARVALHO et al., 2001). As de maior interesse econômico são *Coffea arabica* e *Coffea canephora* as quais correspondem a 74,6 % (27,6 milhões de sacas) e 25,4 % (10,3 milhões de sacas), respectivamente, da produção brasileira estimada para a safra 2009 (CEPLAC, 2009; CONAB, 2009). No Brasil, a variedade mais plantada do *C. canephora* é o conilon, enquanto nos demais países, é a variedade robusta (BRAGANÇA et al., 2001).

Os cafés arábica e conilon apresentam diferenças consideráveis quanto ao preço, qualidade sensorial e aceitabilidade, produzindo bebidas com características distintas. Com o café arábica são feitas bebidas de melhor qualidade sensorial, mais finas e requintadas, de aroma intenso e sabores diversificados, com variações de corpo e acidez, alcançando os maiores preços no mercado. Ao longo dos séculos, diversas variedades foram plantadas em solo brasileiro, como a Bourbon. Atualmente, as variedades mais empregadas para o plantio são: Mundo Novo, Catuaí Amarelo, Catuaí Vermelho, Acaiá e Icatu, adaptadas a regiões de temperatura entre 18 e 22 °C e altitude elevada (450 - 800 m). Outras variedades de café arábica como Iapar-59, Tupi, Obatã, Catuaí Rubi, Topázio, Katipó, Oeiras-MG 6851, também têm sido utilizadas. As maiores produções nacionais da espécie arábica se concentram nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Bahia e parte do Espírito Santo (CEPLAC, 2009; COFFEE BREAK, 2009; MENDES, 1999).

O café conilon possui acidez baixa e produz bebida definida por provadores treinados, como de “sabor típico e único”, considerada de qualidade sensorial inferior à bebida produzida pelo arábica. Entretanto, tem grande aceitação

no mercado pelo menor preço e é utilizado preferencialmente em indústrias de café solúvel pelo elevado teor de sólidos solúveis, o que representa um maior rendimento industrial (CARVALHO et al., 2001; MENDES, 1999; SOUZA et al., 2004). O conilon é adaptado a regiões de menores altitudes (até 450 m) e temperaturas na faixa de 22 a 26 °C, sendo os grãos de grande rusticidade, vigor e resistência às deficiências hídricas prolongadas (600 - 1500 mm de precipitação anual bem distribuída são suficientes). Sua produção ocorre principalmente nos estados de Rondônia e Espírito Santo (CEPLAC, 2009).

O elevado valor comercial do café, principalmente da espécie arábica, é um atrativo para a adição fraudulenta de materiais estranhos, tais como, cascas de sementes, paus, milho e cacau torrados, cevada, entre outros; normalmente de baixo custo, disponíveis em grande quantidade e que apresentam semelhança com o café ao serem torrados e moídos (AMBONI; FRANCISCO; TEIXEIRA, 1999; ASSAD et al., 2002). Estes materiais tornam-se quase imperceptíveis, sendo difícil seu reconhecimento sem o auxílio de equipamentos e métodos analíticos específicos.

Tradicionalmente, os carboidratos totais e livres (após hidrólise ácida) são considerados confiáveis indicadores de adulteração em café. No geral, cafés adulterados com palha, cascas e paus são descritos por mostrar altos teores de manitol livre, frutose livre, glicose total e xilose total (ARYA; RAO, 2007; PRODOLLIET; HISCENHUBER, 1998), enquanto produtos adulterados com cereais ou malte, maltodextrinas e açúcares caramelizados são relatados por apresentar altos teores de frutose livre, glicose livre e sacarose, bem como elevados teores de glicose total (ARYA; RAO, 2007; BERNAL et al., 1996; PRODOLLIET; HISCENHUBER, 1998).

Jham et al. (2007) desenvolveram um método para a determinação de tocoferóis em cafés arábica com o objetivo de detectar adulteração por milho, que é aparentemente a mais empregada na contaminação de cafés comerciais brasileiros por seu baixo custo. Considerando a diferença no perfil de ácidos graxos observado para café e para milho, Jham et al. (2008) avaliaram o potencial desses compostos de indicar a adulteração, usando as mesmas amostras e procedimentos descritos no estudo anterior. Os autores relataram, entretanto, que estes compostos não foram eficientes para detectar adulteração com milho em cafés comerciais e concluíram, com base nos resultados para ácidos graxos e tocoferol, que para um

composto indicar adulteração em café, deveria existir uma grande diferença entre sua concentração nas amostras pura e adulterada.

De acordo com Mendes (1999), a variabilidade de preços que ocorre no agronegócio de café, ao mesmo tempo em que gera problemas de qualidade dos produtos, abre espaço para um assunto há muito tempo discutido, mas pouco estudado: a formulação de misturas (*blends*) do café arábica com o café conilon no setor de cafés torrados e moídos.

O café conilon é um produto atraente para a adição ao arábica devido ao seu menor valor comercial. Sua utilização pode ser feita de maneira adequada tecnologicamente, desde que respeitada a legislação correspondente (BRASIL, 2008; SÃO PAULO, 2007) e que seja informada ao consumidor (ABIC, 2009). No entanto, muitas vezes ocorre de forma fraudulenta.

Com o uso de provadores treinados é possível detectar misturas contendo 15 % de café conilon em café arábica, por análise sensorial, mas esses resultados são baseados em medidas subjetivas (SPEER; TEWIS; MONTAG, 1991). Além disso, aumento no tempo de torra e adição de impurezas no café podem mascarar o sabor do conilon dificultando a diferenciação sensorial (MENDES, 1999).

Como as espécies arábica e conilon pertencem ao mesmo gênero, possuem poucas diferenças que possam ser medidas para detectar e quantificar esse tipo de fraude (GONZÁLEZ et al., 2001; KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995). A literatura cita para caracterização das espécies vários componentes que poderiam ser estudados, tais como minerais, voláteis, ácidos clorogênicos, trigonelina, cafeína e lipídios (ácidos graxos, esteróis, tocoferóis, diterpenos) (CAMPA et al., 2004; FARAH et al., 2006; FARAH; DONANGELO, 2006; GONZÁLEZ et al., 2001; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; PERRONE et al., 2008; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

No geral, grãos verdes de café arábica apresentam em média 11 % de lipídios, 1 a 2 % de trigonelina, 6 % de ácidos clorogênicos e 1 % de cafeína, enquanto o conilon apresenta 6 % de lipídios e próximo a 1 % de trigonelina, mas exibe teores mais elevados de ácidos clorogênicos (10 %) e cafeína (2 %) (DE MARIA; MOREIRA, 2004; FARAH; DONANGELO, 2006; FRANÇA et al., 2001, KY et al., 2001; LERCKER et al., 1996; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). No arábica, a soma dos teores de cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos totais e sacarose representa 16 % em média de matéria seca. Já para

o conilon, o teor destes componentes chega a 20 % (KY et al., 2001).

## 2.5 DIFERENCIAÇÃO ENTRE ESPÉCIES DE CAFÉ

Em grãos verdes, as espécies arábica e conilon podem ser distinguidas facilmente, visto que o grão de café arábica é verde claro, de forma oval e de superfície lisa, enquanto o grão de café conilon tende a ser mais arredondado e castanho. Porém, os indicadores visuais são eliminados nos processos de torra e moagem e essa distinção entre as espécies não é mais possível, requisitando métodos alternativos de diferenciação (ALVES et al., 2009; CIZKOVÁ et al., 2007; KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995; LAGO, 2001).

Diferentes técnicas analíticas vêm sendo empregadas para a discriminação entre *Coffea arabica* e *Coffea canephora*, envolvendo espectroscopias no Infravermelho (ESTEBAN-DÍEZ et al., 2007; KEMSLEY; RUAULT; WILSON, 1995; PIZARRO; ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ, 2007; TZOUROS; ARVANITOYANNIS, 2001) e Raman (RUBAYIZA; MEURENS, 2005), porém, exigem o uso de equipamentos pouco usuais na área de análise de alimentos. Foi ainda, mais recentemente relatado o uso da técnica de Reação em Cadeia de Polimerase (PCR) (SPANIOLAS et al., 2006; SPANIOLAS et al., 2008).

Muitas metodologias têm sido desenvolvidas para avaliação de compostos em grãos de diferentes origens geográficas, misturas de espécies e ainda em bebidas obtidas por diferentes métodos, principalmente empregando as técnicas de cromatografia gasosa (CG) e de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (CASTILLO; HERRAIZ; BLANCH, 1999; FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; KURZROCK; SPEER, 2001b; LERCKER et al., 1995; PETTITT JÚNIOR, 1987; URGERT et al., 1995). A CLAE destaca-se pela versatilidade (permite a detecção e quantificação simultânea de diferentes compostos) e para o emprego com compostos com algum grau de instabilidade à temperatura.

É importante destacar que diversos trabalhos foram realizados com grãos verdes (ANDRADE et al., 1998; CARRERA et al., 1998; GONZÁLEZ et al.,

2001; KY et al., 2001; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998; SPANIOLAS et al., 2006) e mesmo nos artigos referentes a café torrado, muitas vezes, foi empregado apenas um tipo de torra (ALVES, 2004; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 1998) e poucos autores verificaram a viabilidade de distinção para diferentes graus de torra (CAMPANHA, 2008; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005).

Entre os constituintes sugeridos como potenciais discriminadores para os cafés arábica e conilon, estão: metais, compostos voláteis, lipídios (esteróis, ácidos graxos, álcoois diterpênicos, tocoferóis, triglicerídios), cafeína, trigonelina, terpenóides, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos (cafeoilquínico, dicafeoilquínico, feruloilquínico e isômeros), cafeoiltirosina, ácidos hidroxicinâmicos, aminoácidos totais, polifenóis e sacarose (ALVES; SCHOLZ; BENASSI, 2003; ALVES, 2004; ALVES et al., 2009; ANDRADE et al., 1998; BICCHI et al., 1995; CAMPA et al., 2004; CAMPANHA, 2008; CASAL et al., 2000; DIAS, 2005; GONZÁLEZ et al., 2001; KURZROCK; SPEER, 2001a; KY et al., 2001; LAGO, 2001; MAETZU et al., 2001; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; TEWIS; MONTAG, 1991; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

Alguns componentes dos cafés arábica e conilon podem ser utilizados como indicadores destas espécies, mas muitas vezes suas concentrações variam, além da espécie, em função da origem geográfica e do grau de torra (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; KY et al., 2001; MONTEIRO; TRUGO, 2005; OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003).

A cafeína (Figura 1a) é um importante diferenciador pela presença em diferentes concentrações nas espécies arábica e conilon, sendo que maiores teores são relatados para café conilon (ALVES, 2004; CAMARGO; TOLEDO, 1998; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; CASAL et al., 2000; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000; MOURA et al., 2007b; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). A eficiência na discriminação também é favorecida em função da estabilidade ao aquecimento (DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000).

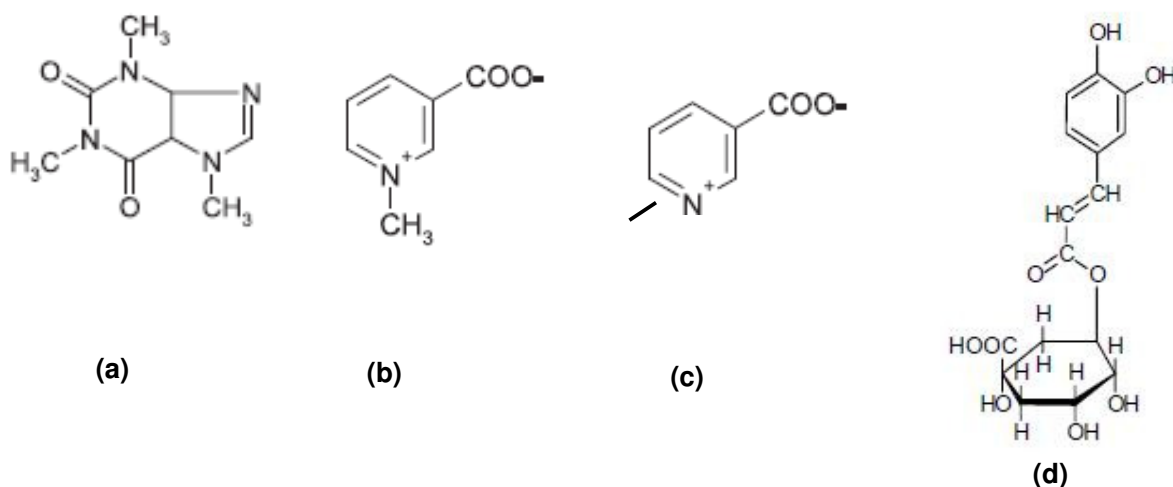
Ao contrário da cafeína, a trigonelina (Figura 1b), é sensível a temperatura e o grau de degradação térmica varia conforme as condições (tempo e temperatura) de processo. O principal produto é o ácido nicotínico detectado na fração não-volátil do café após a torra (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; KY et al., 2001; TAGUCHI; SAKAGUCHI;

SHIMABAYASHI, 1985; TRUGO, 2003; VIANI; HORMAN, 1974). O café arábica apresenta teores médios de trigonelina mais altos que o conilon (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008).

Com relação ao teor de ácido nicotínico (Figura 1c) resultante da degradação da trigonelina, verifica-se inicialmente uma elevação na concentração do composto com a torra, porém com o aumento de processamento ocorre uma diminuição do ácido nicotínico formado (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005; TAGUCHI; SAKAGUCHI; SHIMABAYASHI, 1985). Daglia, Cuzzoni e Decano (1994), trabalhando com cafés arábica e conilon, descreveram que o teor máximo de ácido nicotínico foi observado na torra com 11 % de perda de peso, e com o aumento de intensidade da torra, a concentração foi reduzida.

Os ácidos clorogênicos (ACGs) são os principais compostos fenólicos não-voláteis presentes no café e são formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com os ácidos caféico, ferúlico e p-cumárico. O ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) (Figura 1d) é o representante majoritário do grupo ACG (DE MARIA; MOREIRA, 2004; FUJIOKA; SHIBAMOTO, 2008; PERRONE et al., 2008). A torra promove a degradação dos ACGs em fenólicos livres, sendo que uma pequena quantidade é encontrada na forma de pigmentos e outra parte é perdida por volatilização (FARAH et al., 2005; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Após torra a 205 °C por 7 minutos ocorrem perdas de 60,9 e 59,7 % de ACGs para arábica e conilon, respectivamente (DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999). No geral, teores mais elevados de ACGs são relatados para o café conilon (ALVES, 2004; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; FARAH; DONANGELO, 2006; KY et al., 2001; PERRONE et al., 2008; TRUGO; MACRAE, 1984). No entanto, a matriz de conilon perde uma maior quantidade absoluta de ácido clorogênico durante o processo de torra (CLIFFORD, 1997; DIAS, 2005; TRUGO; MACRAE, 1984), assim para torras severas pode-se observar maiores teores no café arábica.

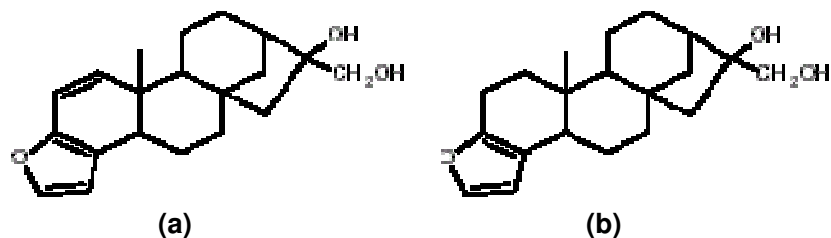
Daglia, Cuzzoni e Decano (1994), sugeriram que a soma dos teores de ácido nicotínico e trigonelina, bem como a razão 5-ACQ/cafeína, dependem do grau de torra e poderiam ser utilizadas para monitoramento deste processo. Dias (2005) verificou que tanto o parâmetro de soma como o de razão foram eficientes na discriminação de grau de torra em cafés arábica, conilon e misturas.



**Figura 1** – Estrutura química dos compostos cafeína (a), trigonelina (b), ácido nicotínico (c) e 5-ACQ (d).

Durante a torra do grão de café, o teor de lipídios aumenta proporcionalmente devido à degradação de carboidratos. Os lipídios são representados basicamente por triacilgliceróis (75 %) e pelos diterpenos (cerca de 20 %) (LAGO, 2001; LERCKER et al., 1996; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

O teor de matéria insaponificável (MI) no óleo de café é relativamente alto (entre 9,0 e 13,4 %), comparado ao teor de outros óleos vegetais (em geral abaixo de 1,0 %). Os principais constituintes da MI são dois álcoois diterpênicos, caveol e cafestol (Figura 2) que têm boa estabilidade a altas temperaturas, sendo pouco degradados durante a torra dos grãos de café (CAMPANHA, 2008; URGERT et al., 1995). Alguns autores reportaram, no entanto, que esses compostos podem sofrer desidratação, formando pequenas quantidades de dehidroderivados (dehidrocafestol e dehidrocaveol) no final do processo (CLARKE; VITZTHUM, 2001; LAGO, 2001; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). São citados outros produtos de decomposição como caveal, cafestal, isocaveol e dehidroisocaveol (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).



**Figura 2** – Estrutura química dos compostos caveol (a) e cafestol (b).

O caveol está presente em teores muito mais elevados no café arábica e apenas baixas concentrações (ou ausência) são encontradas no café conilon. Por outro lado, o cafestol aparece em ambas as espécies (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; KURZROCK; SPEER, 2001a; LAGO, 2001; MORAES; TRUGO, 2001; PETTITT JÚNIOR, 1987; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SOUZA et al., 2004; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006; URGERT et al., 1995). As variações nos teores dos diterpenos podem ocorrer entre diferentes espécies de café e também em cafés de mesma espécie, porém de diferentes origens geográficas (KURZROCK; SPEER, 2001b; LERCKER et al., 1995).

Comparando a eficiência de diferentes compostos hidrossolúveis na capacidade de discriminação das espécies arábica e conilon em diferentes graus de torra, Dias (2005) verificou dificuldades no emprego de variáveis, como 5-ACQ, trigonelina e ácido nicotínico, que apresentaram variação com a torra em razão da instabilidade à temperatura. Além disso, observou o melhor desempenho de um parâmetro relativamente estável ao processo, como a cafeína. Uma vez que existe diferença nos teores de caveol e cafestol encontrados na espécie arábica e conilon, e que esses compostos são possivelmente mais estáveis ao tratamento térmico que alguns componentes hidrossolúveis usualmente estudados como discriminadores, os diterpenos poderiam representar uma alternativa na identificação da adição de café

conilon em amostras comerciais, onde a espécie utilizada, o nível de torra e defeitos não são conhecidos (CAMPANHA, 2008).

Tendo em vista que a avaliação de um só parâmetro não permite caracterização e discriminação adequadas das espécies arábica e conilon, é interessante a quantificação dos compostos por uma técnica analítica multicomponente eficiente como a CLAE (DIAS, 2005).

A literatura descreve várias técnicas por CLAE para determinação dos compostos hidrossolúveis (trigonelina, ácido nicotínico, 5-ACQ e cafeína) em cafés torrados, mais usualmente empregando mecanismo de fase reversa (ALVES, 2004; BISPO et al., 2002; CAMARGO; TOLEDO, 1998; CAMPA et al., 2004; CHAMBEL et al., 1997; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DE MARIA; MOREIRA, 2004; VITORINO et al., 2001). Os compostos podem ser determinados individualmente ou associados, mas somente Alves et al. (2006) e Daglia, Cuzzoni e Decano (1994) relataram a possibilidade de quantificação simultânea de todos os compostos.

Para quantificação dos diterpenos caveol e cafestol também tem sido proposto o emprego de CLAE com fase reversa (ARAÚJO; SANDI, 2007; CANUTO et al., 2007; KURZROCK; SPEER, 2001b; PETTITT JÚNIOR, 1987). O uso de saponificação direta, extração com tercbutil metil éter e limpeza com água foi eficiente para a extração de diterpenos em cafés arábica e conilon, e não se observou necessidade de limpeza adicional (DIAS; SCHOLZ; BENASSI, 2006).

## **2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA**

Os teores dos compostos propostos para a diferenciação das espécies (arábica e conilon) em cafés torrados apresentam uma ampla variabilidade devido às diferenças de variedades e edafo-climáticas bem como das condições de torra. Dessa forma, torna-se necessária para a análise dos dados, a utilização de métodos estatísticos multivariados exploratórios, onde a caracterização do produto não é baseada em valores individuais de parâmetros, mas em suas combinações. A análise estatística multivariada fornece um melhor entendimento na razão direta do número de variáveis utilizadas e permite considerar simultaneamente a variabilidade

existente nas diversas propriedades medidas (BRERETON, 2003; LANDIM, 2000).

A análise multivariada se preocupa com as relações entre as variáveis e como tal apresenta duas características principais: os valores das diferentes variáveis devem ser obtidos sobre os mesmos indivíduos e as mesmas devem ser independentes (KENDALL, 1969). As representações gráficas são ferramentas fundamentais para a síntese de visualização de conjunto de dados e, após resumir as variáveis, permitem a projeção dos fatores formados, das variáveis e das observações no espaço vetorial para identificar as correlações existentes (STANIMIROVA; WALCZACK; MASSART, 2005).

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma das técnicas mais utilizadas para análise multivariada, sendo apropriada para detectar a importância relativa das variáveis individuais na caracterização e separação dos dados (redução da massa de dados). A técnica transforma um determinado número de variáveis originais em um número menor de novas variáveis hipotéticas chamadas de componentes principais (CPs), onde cada CP é uma combinação linear das variáveis originais, de maneira que a primeira componente tenha máxima correlação com as variáveis e seja a maior responsável pela variância observada. A segunda CP seria a responsável pela segunda maior variância, e assim sucessivamente até que a variância explicada seja razoável. Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n-variáveis originais seja a mesma das n-componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais uma porcentagem expressiva desta informação. Por meio da plotagem de dados no sistema de coordenadas definidas pelas CPs, é possível identificar relações importantes entre os dados, identificando similaridades e diferenças entre os objetos. Amostras com similaridades em uma ou mais propriedades ou relação de propriedades são pontos próximos no espaço padrão. A ACP também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear das primeiras componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico (BRERETON, 2003; LANDIM, 2000; MOITA NETO; MOITA, 1998; SCARMINIO, 1989).

Em muitos trabalhos sobre a discriminação de espécies de café, *C. arabica* e *C. canephora*, por meio da determinação de constituintes químicos, a

análise multivariada é empregada como instrumento de análise dos resultados do estudo (ALVES, 2004; ALVES et al., 2009; CASAL et al., 2000; CIZKOVÁ et al., 2007; DIAS, 2005; MAEZTU et al., 2001; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998; MARTÍN et al., 2001; MENDONÇA et al., 2008; MORI et al., 2003). Várias aplicações de análise estatística multivariada em estudos sobre café podem ser encontradas na literatura (AGRESTI et al., 2008; AGUIAR, 2005; BERTRAND et al., 2008; ESTEBAN-DÍEZ et al., 2007; LÓPEZ-GALILEA; PEÑA; CID, 2008; MORGANO et al., 2001; MOURA et al., 2007a, 2007b; SCHOLZ, 2008).

Técnicas multivariadas têm sido utilizadas, por exemplo, em estudos para correlação de características físico-químicas e parâmetros de qualidade (atributos sensoriais, capacidade antioxidante e grau de defeitos dos grãos).

Moura et al. (2007a, 2007b) aplicaram ACP para avaliar, respectivamente, a influência dos parâmetros de torra nas características físicas (densidade, grau de torra, reflectância e parâmetros de cor, como L\*, a\*, b\*), químicas (umidade, acidez, sólidos solúveis, açúcares redutores, pH e cafeína) e sensoriais do café arábica puro, e a correlação de cafés arábica e conilon puros e seus *blends* formulados nas proporções de 10 a 50 % com relação as mesmas características físicas, químicas e sensoriais. Scholz (2008) estudou a tipologia dos cafés cultivados no Paraná, nas safras de 2003/2004 e 2004/2005, utilizando uma abordagem por meio da Análise Fatorial Múltipla (AFM) das características físico-químicas do grão verde e do torrado (variáveis quantitativas) e dos atributos sensoriais da bebida (variáveis qualitativas). Na análise das variáveis qualitativas foi aplicada a Análise de Correspondência Múltipla (ACM) e na análise das quantitativas foi aplicada a ACP.

Agresti et al. (2008) demonstraram, por meio de análise dos dados por ACP, que o perfil de voláteis permitiu a discriminação entre cafés defeituosos e não-defeituosos (grãos verdes da espécie arábica) pela separação em dois grupos. Para verificar similaridade entre as amostras e isolar algumas classes, a Análise de Agrupamentos (AA) também foi aplicada.

A fim de investigar os principais compostos antioxidantes em cafés torrados comerciais, López-Galilea, Peña e Cid (2008) aplicaram ACP para evidenciar as correlações entre capacidade antioxidante e compostos químicos do café. A análise estatística mostrou correlação entre atividade antioxidante e os teores dos compostos de reação de Maillard, 5-ACQ e ácido caféico.

Alguns autores estudaram discriminação de variedades dentro das espécies. Bertrand et al. (2008) testaram a possibilidade de discriminar variedades de café arábica e suas áreas de cultivo, com base em seus perfis químicos, e compararam a efetividade de três diferentes famílias químicas: ácidos clorogênicos, ácidos graxos e elementos (minerais e metais traço), utilizando ACP e Análise Discriminante. A técnica mostrou-se eficiente para discriminação das áreas, mas não das variedades. Além disso, 3 tipos de análises (CG, CLAE e espectrometria de absorção atômica) foram necessárias para obtenção dos dados, dificultando sua aplicação. Aguiar (2005) avaliou características como sólidos solúveis, lipídios, trigonelina, ácidos clorogênicos e cafeína para variedades de *C. canephora*, e conseguiu, por ACP e Análise Fatorial Discriminante, a separação em grupos.

Com o objetivo de discriminação das espécies de café, *C. arabica* e *C. canephora*, também se encontram trabalhos empregando técnicas multivariadas.

Estudando cafés verdes, Mendonça et al. (2008) aplicaram ACP e AA a fim de verificar a possibilidade de discriminação entre grãos verdes de cafés arábica e conilon como também entre grãos defeituosos e não-defeituosos dentro destas espécies, utilizando espectrometria de massas. Constatou-se a separação dos cafés defeituosos e não-defeituosos, como resultado de níveis de sacarose mais elevados em cafés não-defeituosos, e também uma separação entre os cafés arábica e conilon, em associação com os mais altos teores de compostos fenólicos, principalmente ácidos clorogênicos, do conilon em comparação ao arábica.

Grãos verdes e torrados de café arábica e conilon de diferentes origens geográficas foram estudados por Alves et al. (2009) quanto aos teores de  $\alpha$ - e  $\beta$ -tocoferol utilizando AA. Foi observada uma separação em dois maiores grupos (arábica e conilon) atribuída principalmente aos altos teores de  $\beta$ -tocoferol apresentados pelo café arábica. Importante observar, no entanto, que o estudo foi realizado com apenas um grau de torra (clara, 12 % de perda de peso).

No trabalho de Martín et al. (2001), métodos de reconhecimento de padrões, ACP e Análise Discriminante permitiram discriminação entre cafés arábica e conilon (verdes e torrados) pelo teor de ácidos graxos. No entanto os autores não especificam as condições de torra.

Pizarro, Esteban-Díez e González-Sáiz (2007) observaram a discriminação de cafés torrados arábica (36 produtos) e conilon (46) utilizando ACP para espectros no Infravermelho. Os autores, no entanto, não especificaram a torra

das amostras e não trabalharam com misturas, apenas espécies puras.

Alves (2004), estudando apenas um grau de torra (17 % de perda de peso), verificou que cafeína, trigonelina, 5-ACQ e caveol foram importantes para a discriminação das espécies arábica e conilon e das misturas (5, 10, 15, 20, 25 e 50 % de conilon) por ACP e AA. No entanto, a separação entre cafés arábica e misturas só foi possível em porcentagem acima de 25 % de conilon.

Empregando ACP e AA no estudo de variáveis químicas em cafés arábica e conilon de mesma torra e diferentes origens geográficas, Casal et al. (2000) obtiveram um grupo formado por amostras da espécie conilon e outro grupo formado por amostras da espécie arábica, não sendo possível a distinção das origens geográficas. Maiores teores de cafeína e menores de trigonelina foram relacionados a amostras de conilon e o teor de ácido nicotínico não apresentou importância significativa para a discriminação das espécies.

Dias (2005) utilizou ACP, AA e Regressão Multilinear para avaliar a relevância dos compostos trigonelina, 5-ACQ, cafeína, ácido nicotínico, caveol e parâmetros de cor ( $L^*$  e  $H^*$ ) na caracterização de espécies e torras. Foram empregados cafés das espécies arábica e conilon e misturas (20, 30 e 50 % de conilon) em diferentes graus de torra (13, 17 e 20 % de perda de peso).  $L^*$ ,  $H^*$ , a soma das concentrações de ácido nicotínico e trigonelina, e o teor de 5-ACQ ou razão 5-ACQ/cafeína estavam entre as variáveis eficientes na discriminação do grau de torra. Caveol, cafeína e trigonelina foram caracterizadas como as variáveis mais importantes na separação das espécies e misturas.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

Caracterizar e discriminar cafés torrados e moídos comerciais com relação aos constituintes hidrossolúveis (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ e cafeína) e lipossolúveis (caveol e cafestol), que são potenciais discriminadores das espécies arábica e conilon.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar as amostras quanto à cor;
- Quantificar os teores de ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol nas amostras comerciais e cafés de espécie conhecida (arábica e conilon);
- Caracterizar e separar as amostras empregando Análise Estatística Multivariada (ACP);
- Comparar amostras comerciais e cafés de espécie conhecida.

## REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

ABRAHÃO, S. A. **Qualidade da bebida e atividade antioxidante do café *in vitro* em *in vivo***. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

AGRESTI, P. D. C. M.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; AUGUSTI, R. Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 2, p. 787-796, 2008.

AGUIAR, A. T. E. **Atributos químicos de espécies de café**. 2005. 87 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ALVES, R. C.; CASAL, S.; ALVES, M. R.; OLIVEIRA, M. B. Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles. **Food Chemistry**, Oxford, v. 114, n. 1, p. 295-299, 2009.

ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T.; SCHOLZ, M. B. S. 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.

ALVES, S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para diferenciação de café torrado arábica (*Coffea arabica*) e conilon (*Coffea canephora*) e misturas**. 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ALVES, S. T.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Desenvolvimento de metodologia espectrofotométrica para diferenciação de café torrado, *Coffea arabica* e *Coffea canephora*. In: ENCONTRO REGIONAL SUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 8., 2003, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2003. p. 343-348.

AMBONI, R. D. M. C.; FRANCISCO, A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes em café torrado e moído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 311-313, 1999.

ANDRADE, P. B.; LEITÃO, R.; SEABRA, R. M.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. 3,4-dimethoxycinnamic acid levels as a tool for differentiation of *Coffea canephora* var. robusta and *Coffea arabica*. **Food Chemistry**, Oxford, v. 61, n. 4, p. 511-514, 1998.

ARAÚJO, F. A. **Café (*Coffea arabica* L.) submetido a diferentes condições de torrefação**: caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial. 2007. 130 f. Tese (Doutorado em Nutrição Experimental) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ARAÚJO, J. M. A.; SANDI, D. Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 3, p. 1087-1094, 2007.

ARAÚJO, F. A.; MANCINI FILHO, J. Compostos bioativos do café e seus benefícios à saúde. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 20, n. 143, p. 60-65, 2006.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos** – teoria e prática. 2. ed. Viçosa: Imprensa Universitária, 2001. 416 p.

ARYA, M.; RAO, L. J. M. An impression of coffee carbohydrates. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 47, n. 1, p. 51-67, 2007.

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; CUNHA, S. A. R.; CORREA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R. 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.

BEKEDAM, E. K.; SCHOLS, H. A.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. Incorporation of chlorogenic acids in coffee brew melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 5, p. 2055-2063, 2008.

BERNAL, J. L.; DEL NOZAL, M. J.; TORIBIO, L.; DEL ALAMO, M. HPLC analysis of carbohydrates in wines and instant coffees using anion exchange chromatography coupled to pulsed amperometric detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 44, n. 2, p. 507-511, 1996.

BERTRAND, B.; VILLARREAL, D.; LAFFARGUE, A.; POSADA, H.; LASHERMES, P.; DUSSERT, S. Comparison of the effectiveness of fatty acids, chlorogenic acids, and elements for the chemometric discrimination of coffee (*Coffea arabica* L.) varieties and growing origins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 6, p. 2273-2280, 2008.

BICCHI, C. P.; BINELLO, A. E.; PELLEGRINO, G. M.; VIANNI, A. C. Characterization of green and roasted coffees through the chlorogenic acid fraction by HPLC-UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 6, p. 1549-1555, 1995.

BISPO, M. S.; VELOSO, M. C. C.; PINHEIRO, H. L. C.; OLIVEIRA, R. F. S.; REIS, J.; ANDRADE, J. B. Simultaneous determination of caffeine, theobromine, and theophylline by high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, Niles, v. 40, n. 1, p. 45-48, 2002.

BOEKSCHOTEN, M. V.; ENGBERINK, M. F.; KATAN, M. B.; SCHOUTEN, E. G. Reproducibility of the serum lipid response to coffee oil in healthy volunteers. **Nutrition Journal**, London, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2003.

BONITA, J. S.; MANDARANO, M.; SHUTA, D.; VINSON, J. Coffee and cardiovascular disease: *in vitro*, celular, animal and human studies. **Pharmacological Research**, [S.l.], v. 55, n. 3, p. 187-198, 2007.

BRAGANÇA, S. M.; CARVALHO, C. H. S.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, R. G. Variedades 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 Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

BRASIL. Portaria nº 49, de 19 de março de 2008. Submete à consulta pública o Projeto de Instrução Normativa, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que aprovará o "Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade do Café Torrado em Grão e do Café Torrado e Moído". **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 6, 25 mar. 2008. Seção 1. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18524>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

BRASIL. Resolução de Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para Café, Cevada, Chá, Erva-mate e Produtos Solúveis". **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 set. 2005. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18837>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 489 p.

BREZOVÁ, V.; SLEBODOVÁ, A.; STASKO, A. Coffee as a source of antioxidants: an EPR study. **Food Chemistry**, article in press, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.025>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 421-424, 1998.

CAMPA, C.; BALLESTER, J. F.; DOULBEAU, S.; DUSSERT, S.; HAMON, S.; NAÏROT, M. Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. **Food Chemistry**, Oxford, v. 88, n. 1, p. 39-43, 2004.

CAMPANHA, F. G. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) pela composição de diterpenos**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

CANUTO, G. A. B.; DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; BENASSI, M. T. Validação de método por CLAE para análise de cafeol e cafestol em café torrado. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16., 2007, Ponta Grossa. **Anais...** Ponta Grossa, 2007.

CARRERA, F.; LEÓN-CAMACHO, M.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Authentication of green coffee varieties according to their sterolic profile. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 370, n. 2-3, p. 131-139, 1998.

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**, Brasília, v. 36, n. 3, p. 411-416, 2001.

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

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 481-485, 2000.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; ALVES, M. R.; FERREIRA, M. A. Discriminate analysis of roasted coffee varieties for trigonelline, nicotinic acid, and caffeine content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 8, p. 3420-3424, 2000.

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

CASTILLO, M. L. R.; HERRAIZ, M.; BLANCH, G. P. Rapid analysis of cholesterol-elevating compounds in coffee brews by off-line high performance liquid chromatography / high resolution gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 47, n. 4, p. 1525-1529, 1999.

CAVIN, C.; MARIN-KUAN, M.; LANGOUËT, S.; BEZENCON, C.; GUIGNARD, G.; VERGUET, C.; PIGUET, D.; HOLZHÄUSER, D.; CORNAZ, R.; SCHILTER, B. Induction of Nrf2-mediated cellular defenses and alteration of phase I activities as mechanisms of chemoprotective effects of coffee in the liver. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 46, n. 4, p. 1239-1248, 2008.

CAVIN, C.; HOLZHÄUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 40, n. 8, p.1155-1163, 2002.

CECAFÉ – CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br>>. Acesso em: 24 jan. 2009.

CEPLAC – COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA. **Café**. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/cafe.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

CHAMBEL, P.; OLIVEIRA, M. B.; ANDRADE, P. B.; SEABRA, R. M.; FERREIRA, M. A. Development of an HPLC/diode-array detector method for simultaneous determination of 5-HMF, furfural, 5-o-caffeoylquinic acid and caffeine in coffee. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, New York, v. 20, n. 18, p. 2949-2957, 1997.

CIZKOVÁ, H.; SOUKUPOVÁ, V.; VOLDRICH, M.; SEVCÍK, R. Differentiation of coffee varieties according to their sterolic profile. **Journal of Food and Nutrition Research**, New York, v. 46, n. 1, p. 28-34, 2007.

CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee**: recent developments. Oxford: Editorial Blackwell Science, 2001. 256 p.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee**: chemistry. Londres: Elsevier, 1989. v. 1, p. 153-163.

CNC – CONSELHO NACIONAL DO CAFÉ. Disponível em: <<http://www.cncafe.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

COFFEE BREAK. Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

COFFEE RESEARCH INSTITUTE. **Coffee**. Disponível em: <<http://www.coffeeresearch.org>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de café: safra 2009, primeira estimativa**. Brasília: CONAB, 2009. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1\\_levantamento\\_2009.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1_levantamento_2009.pdf)>. Acesso em: 24 jan. 2009.

COSTA, P. S. C.; CARVALHO, M. L. M. Teste de condutividade elétrica individual na avaliação da qualidade fisiológica de sementes de café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 1, p. 92-96, 2006.

DAGLIA, M.; CUZZONI, M. T.; DECANO, C. Antibacterial activity of coffee: relationship between biological activity and chemical markers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 10, p. 2273-2277, 1994.

DEL CASTILLO, M. D.; GORDON, M. H.; AMES, J. M. Peroxyl radical-scavenging activity of coffee brews. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 221, n. 3-4, p. 471-477, 2005.

DELGADO-ANDRADE, C.; MORALES, F. J. Unraveling the contribution of melanoidins to the antioxidant activity of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1403-1407, 2005.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Métodos para análise de ácido clorogênico. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 586-592, 2004.

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

DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; MOREIRA, R. F. A.; WERNECK, C. C. Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting. **Food Chemistry**, Oxford, v. 50, n. 2, p. 141-145, 1994.

DIAS, R. C. E.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Método para análise de diterpenos em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2., 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2006. p. 99.

DIAS, R. C. E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

DUARTE, S. M. S. **Atividade antioxidante e antimutagênica *in vitro* e *in vivo* da bebida do café**. 2004. 118 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa café**. Disponível em: <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/links.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

ENSEI NETO. **Do cafezinho ao frappuccino**. Disponível em: <<http://coffeetraveler.net/reflexoes-e-sugestoes/do-cafezinho-ao-frappuccino/>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

ESTEBAN-DÍEZ, I.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M.; SÁENZ-GONZÁLEZ, C.; PIZARRO, C. Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy. **Talanta**, Amsterdam, v. 71, n. 1, p. 221-229, 2007.

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

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; MOREIRA, D. P.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Chlorogenic acids and lactones in regular and water-decaffeinated arabica coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 2, p. 374-381, 2006.

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1505-1513, 2005.

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

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

FERRARI, C. K. B.; TORRES, E. A. F. S. Biochemical pharmacology of functional foods and prevention of chronic diseases of aging. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, Paris, v. 57, n. 5-6, p. 251-260, 2003.

FINEP – FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br>>. Acesso em 24 jan. 2009.

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BORGES, M. L.; VITORINO, M. D. Evolução da composição do extrato aquoso de café durante o processo de torrefação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. Especial Café, n. 2, p. 37-47, 2001.

FREGA, N.; BOCCI, F.; LERCKER, G. High resolution gas chromatographic method for determination of robusta coffee in commercial blends. **Journal of High Resolution Chromatography**, Weinheim, v. 17, n. 5, p. 303-307, 1994.

FUJIOKA, K.; SHIBAMOTO, T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 1, p. 217-221, 2008.

GÓMEZ-RUIZ, J. A.; AMES, J. M.; LEAKE, D. S. Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low density lipoprotein oxidation. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 2207, n. 4, p. 1017-1024, 2008.

GÓMEZ-RUIZ, J. A.; LEAKE, D. S.; AMES, J. M. *In vitro* antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 17, p. 6962-6969, 2007.

GONZÁLEZ, A. G.; PABLOS, F.; MARTÍN, M. J.; LEÓN-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 1, p. 93-101, 2001.

HIGDON, J. V.; FREI, B. Coffee and health: a review of recent human research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 46, n. 2, p. 101-123, 2006.

HIGGINS, L. G.; CAVIN, C.; ITOH, K.; YAMAMOTO, M.; HAYES, J. D. Induction of cancer chemopreventive enzymes by coffee is mediated by transcription factor Nrf2. Evidence that the coffee-specific diterpenes cafestol and kahweol confer protection against acrolein. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 226, n. 3, p. 328-337, 2008.

HIRAKAWA, N.; OKAUCHI, R.; MIURA, Y.; YAGASAKI, K. Anti-invasive activity of niacin and trigonelline against cancer cells. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, Tokyo, v. 69, n. 3, p. 653-658, 2005.

HONG, B. N.; YI, T. H.; PARK, R.; KIM, S. Y.; KANG, T. H. Coffee improves auditory neuropathy in diabetic mice. **Neuroscience Letters**, Oxford, v. 441, n. 3, p. 302-306, 2008.

JAMES, J. E. Critical review of dietary caffeine and blood pressure: a relationship that should be taken more seriously. **Psychosomatic Medicine**, Palo Alto, v. 66, n. 1, p. 63-71, 2004.

JHAM, G. N.; BERHOW, M. A.; MANTHEY, L. K.; PALMQUIST, D. A.; VAUGHN, S. F. The use of fatty acid profile as a potential marker for Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) for corn adulteration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 8, p. 1462-1467, 2008.

JHAM, G. N.; WINKLER, J. K.; BERHOW, M. A.; VAUGHN, S. F.  $\gamma$ -tocopherol as a marker of Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) adulteration by corn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 15, p. 5995-5999, 2007.

KARATZIS, E.; PAPAIOANNOU, T. G.; AZNAOURIDIS, K.; KARATZIS, K.; STAMATELOPOULOS, K.; ZAMPELAS, A.; PAPAMICHAEL, C.; LEKAKIS, J.; MAVRIKAKIS, M. Acute effects of caffeine on blood pressure and wave reflections in healthy subjects: should we consider monitoring central blood pressure? **International Journal of Cardiology**, Shannon, v. 98, n. 3, p. 425-430, 2005.

KEMSLEY, E. K.; RUAULT, S.; WILSON, R. H. Discrimination between *Coffea arabica* and *Coffea canephora* variant robusta beans using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, Oxford, v. 54, n. 3, p. 321-326, 1995.

KENDALL, M. G. Discrimination and classification. In: KRISHNAIAH, P. K. (Ed.). **Multivariate Analysis**. New York: Academic Press, 1969. p.165-185.

KIM, H. G.; KIM, J. Y.; HWANG, Y. P.; LEE, K. J.; LEE, K. Y.; KIM, D. H.; KIM, D. H.; JEONG, H. G. The coffee diterpenes kahweol inhibits tumor necrosis factor- $\alpha$ -induced expression of cell adhesion molecules in human endothelial cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, San Diego, v. 217, n. 3, p. 332-341, 2006.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, New York, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001a.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Identification of kahweol fatty acid esters in arabica coffee by means of LC / MS. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v. 24, n. 10-11, p. 843-848, 2001b.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acid and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

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

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. Texto Didático 03. Lab. Geomatemática, DGA, IGCE, UNESP/Rio Claro, 2000. 93 p. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 25 set. 2007.

LANG, L. Coffee associated with reduced cirrhosis risk. **Gastroenterology**, Orlando, v. 131, n. 3, p. 694-695, 2006.

LARSSON, S. C.; WOLK, A. Coffee consumption and risk of liver cancer: a meta-analysis. **Gastroenterology**, Orlando, v. 132, n. 5, p. 1740-1745, 2007.

LEE, K. J.; CHOI, J. H.; JEONG, H. G. Hepatoprotective and antioxidant effects of the coffee diterpenes kahweol and cafestol on carbon tetrachloride-induced liver damage in mice. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2118-2125, 2007.

LEE, K. J.; JEONG, H. G. Protective effects of kahweol and cafestol against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damage. **Toxicology Letters**, Shannon, v. 173, n. 2, p. 80-87, 2007.

LELOUP, V.; LOUVRIER, A.; LIARDON, R. Degradation mechanisms of chlorogenic acids during roasting. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE (ASIC), 16., 1995, Kyoto. **Proceedings...** Paris, 1995. p. 192-198.

LERCKER, G.; CABONI, M. F.; BERTACCO, G.; TURCHETTO, E.; LUCCI, A.; BORTOLOMEAZZI, R.; PAGANI, E.; FREGA, N.; BOCCI, F. La frazione lipidica del caffè. Nota 1: Influenza della torrefazione e della decaffeinizzazione. **Industrie Alimentari**, Pinerolo, v. 35, n. 10, p.1057-1065, 1996.

LERCKER, G.; FREGA, N.; BOCCI, F.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T. High resolution gas chromatographic determination of diterpenic alcohols and sterols in coffee lipids. **Chromatographia**, Oxford, v. 41, n. 1-2, p. 29-33, 1995.

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

LÓPEZ-GALILEA, I.; PEÑA, M. P.; CID, C. Application of multivariate analysis to investigate potential antioxidants in conventional and torrefacto roasted coffee. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 227, n. 1, p. 141-149, 2008.

LORIST, M. M.; TOPS, M. Caffeine, fatigue, and cognition: event-related potentials and everyday drugs. **Brain and Cognition**, San Diego, v. 53, n. 1, p. 82-94, 2003.

LOVALLO, W. R.; WILSON, M. F.; VINCENT, A. S.; SUNG, B. H.; MCKEY, B. S.; WHITSETT, T. L. Blood pressure response to caffeine shows incomplete tolerance after short-term regular consumption. **Hypertension**, Palo Alto, v. 43, n. 4, p. 760-765, 2004.

MACÍAS-MARTÍNEZ, A. P.; RIAÑO-LUNA, C. E. Café orgánico: caracterización, torrefacción y enfriamiento. **Cenicafé**, Chinchina, v. 53, n. 4, p. 281-292, 2002.

MAEZTU, L.; ANDREZA, S.; IBÁÑEZ, C.; PEÑA, M. P.; BELLO, J.; CID, C. Multivariate methods for characterization and classification of espresso coffees from different botanical varieties and types of roast by foam, taste, and mouthfeel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 10, p. 4743-4747, 2001.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G.; VALDENEBRO, M. S.; LEÓN-CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, Amsterdam, v. 54, n. 2, p. 291-297, 2001.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 6, p. 1259-1264, 1998.

MATTIOLI, A. V. Effects of caffeine and coffee consumption on cardiovascular disease and risk factors. **Future Cardiology**, London, v. 3, n. 2, p. 203-212, 2007.

MCCARTY, M. F. Nutraceutical resources for diabetes prevention – an update. **Medical Hypotheses**, Kidlington, v. 64, n. 1, p.151-158, 2005.

MENDES, L. C.; MENEZES, H. C.; SILVA, M. A. A. P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora* conillon) using acceptability tests and RMS. **Food Quality and Preference**, Barking, v. 12, n. 1, p. 153-162, 2001.

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

MENDONÇA, J. C. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, M. Chemical characterization of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, Oxford, v. 111, n. 2, p. 490-497, 2008.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

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.

MORAES, R. C. P.; TRUGO, L. C. Efeito da torrefação e da granulometria na composição química do café. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória. **Anais...** Brasília: Embrapa Café, 2001. p. 1511-1517.

MOREIRA, D. P.; MONTEIRO, M. C.; RIBEIRO-ALVES, M.; DONANGELO, C. M.; TRUGO, L. C. Contribution of chlorogenic acids to the iron-reducing activity of coffee beverages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1399-1402, 2005.

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

MORGANO, M. A.; CAMARGO, C.; PAGEL, A. P.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação simultânea dos teores de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico em amostras de café cru por análise multivariada (PLS) em dados de espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho próximo. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2., 2001, Vitória. **Anais...** Brasília: Embrapa Café, 2001. p. 1502-1510.

MORI, E. E. M.; BRAGAGNOLO, N.; MORGANO, M. A.; ANJOS, V. D. A.; YOTSUYANAGI, K.; FARIA, E. V.; IYOMASA, J. M. Brazil coffee growing regions and quality of natural, pulped natural and washed coffees. **Foods and Food Ingredients Journal of Japan**, Japan, v. 208, n. 6, p. 416-424, 2003.

MORI, E. E. M. Qualidade dos cafés do Brasil. In: RENA, A. B. et al. (Org.). **Palestras do I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Brasília: Embrapa Café, 2002. p. 99-107.

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

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

NAIDU, M. M.; SULOCHANAMMA, G.; SAMPATHU, S. R.; SRINIVAS, P. Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 107, n. 1, p. 377-384, 2008.

NASCIMENTO, P. M. **Estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café conillon, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com o café arábica**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

NEBESNY, E.; BUDRYN, G. Evaluation of sensory attributes of coffee brews from robusta coffee roasted under different conditions. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 224, n. 2, p. 159-165, 2006.

NKONDJOCK, A. Coffee consumption and the risk of cancer: An overview. **Cancer Letters**, article in press, 2008. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.canlet.2008.08.022>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

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

NOGUEIRA, G. C.; BAGGIO, S. R.; BRAGAGNOLO, N.; MORAES, R. M.; MORI, E. E. M. Otimização da metodologia para determinação simultânea de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico em café utilizando HPLC com coluna de permeação em gel. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 1., 2000, Poços de Caldas. **Anais...** Brasília: Embrapa Café/Minasplan, 2000. p. 646-649.

NOLLET, L. M. L. **Handbook of food analysis**. New York: Marcel Dekker, 1996. v. 1, p. 895-935.

OIC – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Disponível em:  
<<http://www.ico.org>>. Acesso em: 24 jan. 2009.

OKANO, J.; NAGAHARA, T.; MATSUMOTO, K.; MURAWAKI, Y. Caffeine inhibits the proliferation of liver cancer cells and activates the MEK/ERK/EGFR signaling pathway. **Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology**, Copenhagen, v. 102, n. 6, p. 543-551, 2008.

OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Effect of roasting on the carbohydrate composition of *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 183-192, 2003.

PARANÁ. Lei nº 13.519, de 8 de abril de 2002. Estabelece obrigatoriedade de informação, nos rótulos de embalagens de café comercializado no Paraná, da porcentagem de cada espécie vegetal de que se compõe o produto. **Diário Oficial do Estado nº 6205**, Curitiba, 09 abr. 2002. Disponível em: <<http://www.casacivil.pr.gov.br>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

PEREIRA, A. S.; PEREIRA, A. F. M.; TRUGO, L. C.; NETO, F. R. A. Distribution of quinic acid derivatives and other phenolic compounds in Brazilian propolis. **Zeitschrift für Naturforschung**, Tübingen, v. 58, n. 7-8, p. 590-593, 2003.

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

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 2, p. 859-867, 2008.

PETTITT JUNIOR, B. C. Identification of the diterpene esters in arabica and canephora coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 35, n. 4, p. 549-551, 1987.

PITTIA, P.; DALLA ROSA, M.; LERICI, C. R. Textural changes of coffee beans as affected by roasting conditions. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 34, n. 3, p. 168-175, 2001.

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, n. 2, p. 266-276, 2007.

PRINCE, C. E.; RENFROE, M. H.; BREVARD, P. B.; LEE, R. E.; WAGER, L. R. Antioxidant content of mild, medium, and dark home roasted coffee beans compared with commercial brand coffees. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 106, n. 8, p. A43, 2006.

PRODOLLIET, J.; HISCHENHUBER, C. Food authentication by carbohydrate chromatography. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung**, Berlin, v. 207, n. 1, p. 1-12, 1998.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I. R.; RAO, L. J. M. Antioxidant potential of low-grade coffee beans. **Food Research International**, Ontario, v. 41, n. 1, p. 96-103, 2008.

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**, Oxford, v. 337, n. 5, p. 421-431, 2002.

RICKETTS, M. Does coffee raise cholesterol? **Future Lipidology**, London, v. 2, n. 4, p. 373-377, 2007.

RICKETTS, M.; BOEKSCHOTEN, M. V.; KREEFT, A. J.; HOOIVELD, G. J. E. J.; MOEN, C. J. A. MÜLLER, M.; FRANTS, R. R.; KASANMOENTALIB, S.; POST, S. M.; PRINCEN, H. M. G.; PORTER, J. G.; KATAN, M. B.; HOFKER, M. H.; MOORE, D. D. The cholesterol-raising factor from coffee beans, cafestol, as an agonist ligand for the farnesoid and pregnane X receptors. **Molecular Endocrinology**, Bethesda, v. 21, n. 7, p. 1603-1616, 2007.

ROSS, B.; CASLAKE, M. J.; STALENHOF, A. F. H.; BEDFORD, D.; DEMACKER, P. N. M.; KATAN, M. B.; PACKARD, C. J. The coffee diterpene cafestol increases plasma, triacylglycerol by increasing the production rate of large VLDL apolipoprotein B in the healthy normolipidemic subjects. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 73, n. 1, p. 45-52, 2001.

RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical discrimination of arabica and robusta coffees by fourier transform raman spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 12, p. 4654-4659, 2005.

RUHL, C. E.; EVERHART, J. E. Coffee and tea consumption are associated with a lower incidence of chronic liver disease in the United States. **Gastroenterology**, New York, v. 129, n. 6, p. 1928-1936, 2005.

SACCHETTI, G.; DI MATTIA, C.; PITTIA, P.; MASTROCOLA, D. Effect of roasting degree, equivalent thermal effect and coffee type on the radical scavenging activity of coffee brews and their phenolic fraction. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 90, n. 1, p. 74-80, 2009.

SAES, M. S. M.; NAKAZONE, D. O agronegócio café do Brasil no mercado internacional. **FAE Business**, Curitiba, n. 9, set. 2004. Disponível em: <[http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/revista\\_fae\\_business/n9/12\\_agronegocio.pdf](http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/revista_fae_business/n9/12_agronegocio.pdf)>. Acesso em: 26 jan. 2009.

SAES, M. S. M.; FARINA, E. M. M. Q. **O agribusiness do café no Brasil**, São Paulo: Milkbizz, 1999. 230 p.

SÃO PAULO. Resolução SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento) nº 28, de 1 de junho de 2007. Define norma técnica para fixação de identidade e qualidade de café torrado em grão e café torrado moído. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, v. 117, n. 105, p. 27, 5 jun. 2007. Seção 1. Disponível em: <[http://www.abic.com.br/serv\\_legislacao.html](http://www.abic.com.br/serv_legislacao.html)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

SÃO PAULO. Lei SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento) nº 10.481, de 29 de dezembro de 1999. Institui o sistema de qualidade de produtos agrícolas, pecuários e agroindustriais do estado de São Paulo e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, v. 109, n. 247, p. 3, 30 dez. 1999. Seção 1. Disponível em: <[http://www.codeagro.sp.gov.br/qualidade\\_sp](http://www.codeagro.sp.gov.br/qualidade_sp)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

SCARMINIO, I. S. **Desenvolvimento de um sistema quimiométrico para microcomputadores e algumas aplicações**. 1989. 124 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHENKER, S.; HEINEMANN, C.; HUBER, M.; POMPIZZI, R.; PERREN, R.; ESCHER, R. Impact of roasting conditions on the formation of aroma compounds in coffee beans. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 60-66, 2002.

SCHENKER, S.; HANDSCHIN, S.; FREY, B.; PERREN, R.; ESCHER, E. Pore structure of coffee beans affected by roasting conditions. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 3, p. 452-457, 2000.

SCHOLZ, M. B. S. **Tipologia dos cafés paranaenses**: uma abordagem através da análise fatorial múltipla dos aspectos físico-químicos e sensoriais. 2008. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

SHEARER, J.; FARAH, A.; DE PAULIS, T.; BRACY, D. P.; PENCEK, R. R.; GRAHAM, T. E.; WASSERMAN, D. H. Quinides of roasted coffee enhance insulin action in conscious rats. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 133, n. 11, p. 3529-3532, 2003.

SILWAR, R.; LÜLLMANN, C. Investigation of aroma formation in robusta coffee during roasting. **Café, Cacao, Thé**, Paris, v. 37, n. 2, p. 145-152, 1993.

SOBOLIK, V.; ZITNY, R.; TOVCIGRECKO, V.; DELGADO, M.; ALLAF, K. Viscosity and electrical conductivity of concentrated solutions of soluble coffee. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 93-98, 2002.

SOFI, F.; CONTI, A. A.; GORI, A. M.; LUISI, M. L. E.; CASINI, A.; ABBATE, R.; GENSINI, G. F. Coffee consumption and risk of coronary heart disease: a meta-analysis. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, Amsterdam, v. 17, n. 3, p. 209-223, 2007.

SOUZA, V. F.; MODESTA, R. C. D.; GONÇALVES, E. B.; FERREIRA, J. C. S.; MATOS, P. B. Influência dos fatores demográfico e geográfico na preferência da bebida de café no estado do Rio de Janeiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 1-7, 2004.

SPANIOLAS, S.; TSACHAKI, M.; BENNETT, M. J.; TUCKER, G. A. Evaluation of DNA extraction methods from green and roasted coffee beans. **Food Control**, Oxford, v. 19, n. 3, p. 257-262, 2008.

SPANIOLAS, S.; MAY, S. T.; BENNETT, M. J.; TUKER, G. A. Authentication of coffee by means of PCR-RFLP analysis and lab-on-a-chip capillary electrophoresis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 20, p. 7466-7470, 2006.

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

SPEER, K.; TEWIS, R.; MONTAG, A. 16-o-methylcafestol a quality indicator for coffee. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE (ASIC), 14., 1991, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco, 1991. p. 237-244.

STANIMIROVA, I.; WALCZACK, B.; MASSART, D. L. Multiple factor analysis in environmental chemistry. **Analytica Chlmica Acta**, Amsterdam, v. 545, n. 1, p. 1-12, 2005.

STF - SUPREMO TRIBUNAL FEDERAL. **Notícias STF**. Disponível em: <<http://www.stf.jus.br/portal/cms/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=88456>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

SUMMA, C. A.; DE LA CALLE, B.; BROHEE, M.; STADLER, R. H.; ANKLAM, E. Impact of the roasting degree of coffee on the *in vitro* radical scavenging capacity and content of acrylamide. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 40, n. 10, p. 1849-1854, 2007.

TAGUCHI, H.; SAKAGUCHI, M.; SHIMABAYASHI, Y. Trigonelline content in coffee beans and the thermal conversion of trigonelline into nicotinic acid during the roasting of coffee beans. **Agricultural and Biological Chemistry**, Tokyo, v. 49, n. 12, p. 3467-3471, 1985.

TAO, K.; WANG, W.; WANG, L.; CAO, D.; LI, Y.; WU, S.; DOU, K. The multifaceted mechanisms for coffee's anti-tumorigenic effect on liver. **Medical Hypotheses**, Kidlington, v. 71, n. 5, p 730-736, 2008.

TEIXEIRA, T. D. Política estratégica para a cafeicultura brasileira. In: RENA, A. B. et al. (Org.). **Palestras do I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Brasília: Embrapa Café, 2002. p.169-193.

TOHDA, C.; KUBOYAMA, T.; KOMATSU, K. Search for natural products related to regeneration of the neuronal network. **Neurosignals**, Kowloon, v. 14, n. 1-2, p. 34-45, 2005.

TRUGO, L. C. Analysis of coffee products. In: CABALLERO, B.; TRUGO, L. C.; FINGLAS, P. M. (Org.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. 2. ed. London: Academic Press, 2003. v. 3, p. 1498-1506.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry**, Oxford, v. 15, n. 3, p. 219-227, 1984.

TZOUROS, N. E.; ARVANITTOYANNIS, I. S. Quality control methods for the authentication of foods and application of chemometrics for the classification of foods according to their variety or geographical origin. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, New York, v. 41, n. 4, p. 287-319, 2001.

URGERT, R.; KATAN, M. B. The cholesterol-raising factor from coffee beans. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 17, p. 305-324, 1997.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M. B. Levels of the cholesterol-elevating diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

VIANI, R.; HORMAN, I. Thermal behavior of trigonelline. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 39, n. 6, p. 1216-1217, 1974.

VILAS BOAS, B. M.; LICCIARD, R.; MORAIS, A. R.; CARVALHO, V. D. Seleção de extratores e tempo de extração para determinação de açúcares em café torrado. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 25, n. 5, p. 1169-1173, 2001.

VITORINO, M. D.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BORGES, M. L. Metodologias de obtenção de extrato de café visando à dosagem de compostos não-voláteis. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. Especial Café, n. 3, p. 17-24, 2001.

WU, J.; HO, S. C.; ZHOU, C.; LING, W.; CHEN, W.; WANG, C.; CHEN, Y. Coffee consumption and risk of coronary heart diseases: A meta-analysis of 21 prospective cohort studies. **International Journal of Cardiology**, article in press, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijcard.2008.06.051>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

## **CAPÍTULO 2**

---

### **TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CAFÉS TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS**

---

## RESUMO

O café é uma fonte importante de substâncias bioativas, entretanto, pouco se sabe sobre a composição dos diferentes produtos do mercado. Cafés torrados e moídos comerciais (38 amostras) foram caracterizados quanto à composição e cor. Os teores de ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol variaram entre os produtos de 0,021 a 0,038; 0,22 a 0,96; 0,14 a 1,20; 1,00 a 2,02; 0,10 a 0,80 e 0,25 a 0,55 g/100 g, respectivamente. A avaliação de cor e dos teores dos compostos sensíveis a temperatura (ácido nicotínico, trigonelina e 5-ACQ) indicou pouca diferença na torra. A variabilidade observada nos teores de cafeína, caveol e cafestol, componentes pouco influenciados pelo grau de torra, pode ser explicada, principalmente, pelas espécies de café (arábica e conilon) empregadas nos *blends*. Cafés *Gourmet* apresentaram altas concentrações de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e baixos teores de cafeína, indicativos de grande proporção de café arábica.

**Palavras-chave:** Ácido nicotínico. Trigonelina. Ácido clorogênico. Cafeína. Diterpenos.

## 1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais aceitas e apreciadas em diversos países no mundo, pelos aromas e sabores distintos e, mais recentemente, por seus potenciais efeitos benéficos na saúde humana (TRUGO, 2003). Dentre aproximadamente 100 espécies conhecidas do gênero *Coffea* as mais importantes economicamente no mercado internacional são *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (CARVALHO et al., 2001; OIC, 2009). No Brasil, a quase totalidade das lavouras de café *C. canephora*, genericamente conhecido por robusta, é da variedade conilon (BRAGANÇA et al., 2001).

As misturas de grãos (*blends*) são muito utilizadas quando se deseja manter a uniformidade nas características do produto. Nestes *blends* podem ser adicionados grãos de diferentes espécies, variedades e safras, tendo como objetivo a padronização do café (CARVALHO, 1998). O café conilon proporciona uma bebida de qualidade sensorial inferior quando comparado ao arábica (DE MARIA; MOREIRA, 2004; FRANÇA et al., 2001; KY et al., 2001; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Entretanto, é um produto atraente para misturas comerciais, pois diminui os custos e adequa a bebida à preferência ou costume dos consumidores (ABIC, 2009; EMBRAPA, 2009).

Para cafés torrados e moídos são descritas três categorias: Tradicional

(arábica blendado com conilon até limite de 30 %), Superior (*blend* com até 15 % de conilon) e *Gourmet* (somente arábica). Para essa classificação, além das diferentes proporções de café conilon, são sugeridas porcentagem máxima de defeitos e pontuação na análise sensorial (ABIC, 2009; BRASIL, 2008; EMBRAPA, 2009; SÃO PAULO, 2007). Enquanto as designações Tradicional, Superior e *Gourmet* dizem respeito à qualidade, os termos clara, média e escura são empregados para indicar a torra (ABIC, 2009).

Os cafés arábica e conilon podem ser caracterizados, pelos teores de cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos e álcoois diterpênicos (caveol e cafestol) (GONZÁLEZ et al., 2001; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). A influência desses compostos específicos na saúde tem sido relatada, destacando-se, além do valor nutricional (ácido nicotínico), sua correlação com a atividade antioxidante e a redução do risco de doenças crônicas degenerativas (cafeína, trigonelina e ácidos clorogênicos). Para diterpenos são descritos efeitos hepatoprotetor e anticarcinogênico, mas também a elevação da taxa de colesterol, atribuída ao cafestol (HIGDON; FREI, 2006). Esses compostos têm sido ainda estudados como ferramenta de discriminação das espécies, mas muitas vezes as concentrações variam, também, em função da origem geográfica e da intensidade da torra (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; KY et al., 2001; MONTEIRO; TRUGO, 2005; OOSTERVELD; VORAGEN; SCHOLS, 2003).

A cafeína é um alcalóide que apresenta relativa estabilidade ao processo de torra e contribui para o amargor da bebida (FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). A trigonelina contribui para o aroma do café pela formação de produtos de degradação durante a torra, principalmente o ácido nicotínico, que também é degradado em torra intensa (DIAS, 2005; TRUGO, 2003). O ácido 5-cafeoilquínico (5-ACQ) é o representante majoritário do grupo dos ácidos clorogênicos, principais fenólicos encontrados no café, e é intensamente degradado durante a torra, originando pigmentos e voláteis aromáticos (FARAH et al., 2005; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000). Os diterpenos caveol e cafestol, encontrados somente no café (SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006), estão presentes na fração lipídica insaponificável e são pouco sensíveis a torra (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005).

No Brasil, maior produtor e exportador mundial de café, existem inúmeras

marcas no mercado, produzidas por torrefadoras amplamente distribuídas no país (ABIC, 2009). Entretanto, pouco se sabe sobre a composição desses produtos, principalmente tendo-se em vista que além de ser dependente da formulação dos grãos que compõe os *blends*, também apresenta variabilidade em função das condições de torra (NOGUEIRA, TRUGO, 2003). Poucos trabalhos descrevem a composição de cafés comerciais de forma ampla, usualmente se atendo a alguma classe de compostos. A literatura descreve a caracterização em termos de somente ácidos clorogênicos (PERRONE et al., 2008), cafeína associada a ácidos clorogênicos (FUJIOKA; SHIBAMOTO, 2008; MONTEIRO; TRUGO, 2005), a trigonelina (MONTEIRO; TRUGO, 2005; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008) e, ainda, a ácido nicotínico e sacarose (PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). Não existem dados relativos à composição de diterpenos.

Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo caracterizar cafés torrados e moídos comercializados com diferentes denominações (Tradicional, Forte, Extra Forte, *Gourmet*, *Premium*, Aralto, Exportação e *Espresso*) quanto à cor e pela composição de ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAL**

Foram estudados cafés torrados e moídos comerciais (38 amostras), adquiridos no mercado ou cedidos por indústrias. Foram avaliadas 23 marcas, pertencentes a 13 fabricantes, indústrias de café associadas da ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café), que apresentavam em suas embalagens as seguintes denominações: Tradicional, Forte, Extra Forte, Extra Forte Clássico, *Premium*, Exportação, Aralto, *Gourmet*, *Espresso*. Para padronização da granulometria, as amostras foram passadas em peneira (ABNT 20). As amostras, acondicionadas em sacos plásticos, foram armazenadas em câmara fria a 10 °C até o momento das análises. As determinações foram realizadas em duplicata, empregando-se um delineamento inteiramente ao acaso.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 2.2.1 Análise de Cor

As amostras de café foram acondicionadas em recipiente plástico de 1 cm de altura e 4 cm de diâmetro. Para análise de cor foi empregado um colorímetro portátil Color-guide (BYK-Gardner, EUA), com geometria 45/0, iluminante D65, e área de leitura de 11 mm de diâmetro (BYK-GARDNER COLOR, 2008). O colorímetro forneceu diretamente os valores de  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (componente vermelho-verde) e  $b^*$  (componente amarelo-azul), e calculou-se o parâmetro tonalidade cromática ( $H^* = \arctg b^*/a^*$ ).

### 2.2.2 Análise de Umidade

Foi determinada em equipamento de infravermelho (OHAUS-MB200, EUA) utilizando-se 105 °C, por 7 minutos e considerando-se 0,01 g como diferença de perda de peso (DIAS, 2005). Os resultados, expressos em g/100 g, foram utilizados para o cálculo das concentrações dos constituintes químicos em base seca.

## 2.3 REAGENTES E PADRÕES

Foram utilizados como solventes para as etapas de extração e preparo da fase móvel: hidróxido de potássio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e tercbutil metil éter (Acrós Organics, New Jersey, EUA) de grau analítico; acetoneitrila (J. T. Baker, EUA) e ácido acético glacial (J. T. Baker, EUA) de grau cromatográfico. A água empregada no preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, EUA). As fases móveis foram filtradas em sistema Millipore de filtração a vácuo utilizando-se membranas de celulose e nylon de 0,45 µm (Millipore, EUA) e degaseificadas antes de sua utilização (degaseificador Shimadzu DGU-14Avp, Kyoto, Japão).

Nas análises foram empregados padrões (grau analítico) de cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (Acrós Organics, New Jersey, EUA), ácido nicotínico (n-metilnicotinamida) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido clorogênico (ácido 1,3,4,5-tetrahidroxíciclohexano-carboxílico - 5-ACQ) e trigonelina (1-metilpiridinium-3-

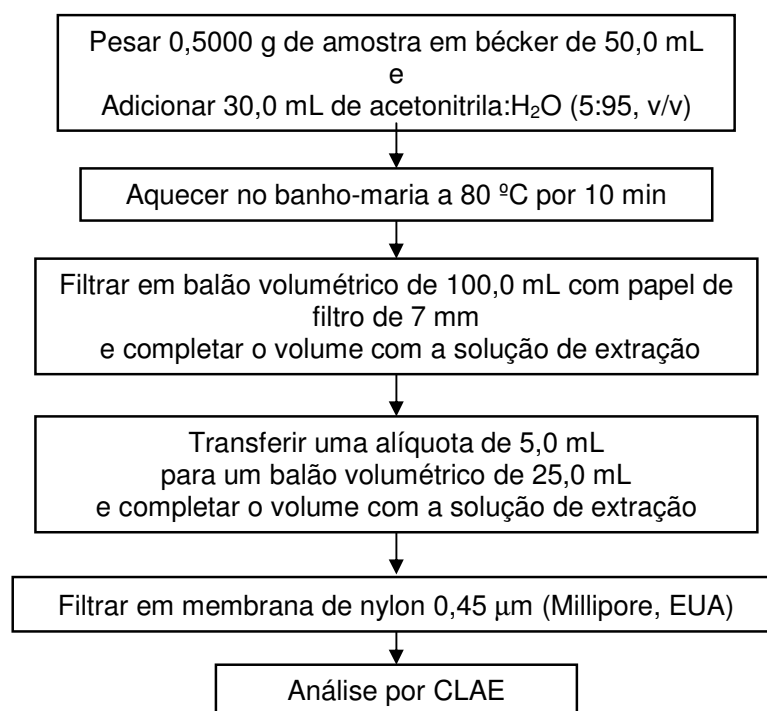
carboxilato monohidrato) da Sigma (Steinheim, Alemanha). Foram também utilizados padrões de caveol e cafestol (Axxora, San Diego, EUA), mantidos em congelador (- 18 °C).

## 2.4 EQUIPAMENTO

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a líquido Shimadzu (Kyoto, Japão), constituído de um sistema de bombeamento de solventes com uma bomba quaternária (LC10ATvp) e degaseificador (DGU-14 Avp), válvula injetora Rheodyne, com alça de amostragem de 20 µL e forno para a coluna cromatográfica (CTO-10 ASvp). O sistema estava acoplado a um detector espectrofotométrico UV/Visível de arranjo de diodos (DAD) Shimadzu (SPD-M10Avp), varredura de 190 a 800 nm e sensibilidade de  $0,8 \times 10^{-8}$  UA, conectado por uma interface (SCL-10Avp) a um microcomputador para processamento de dados.

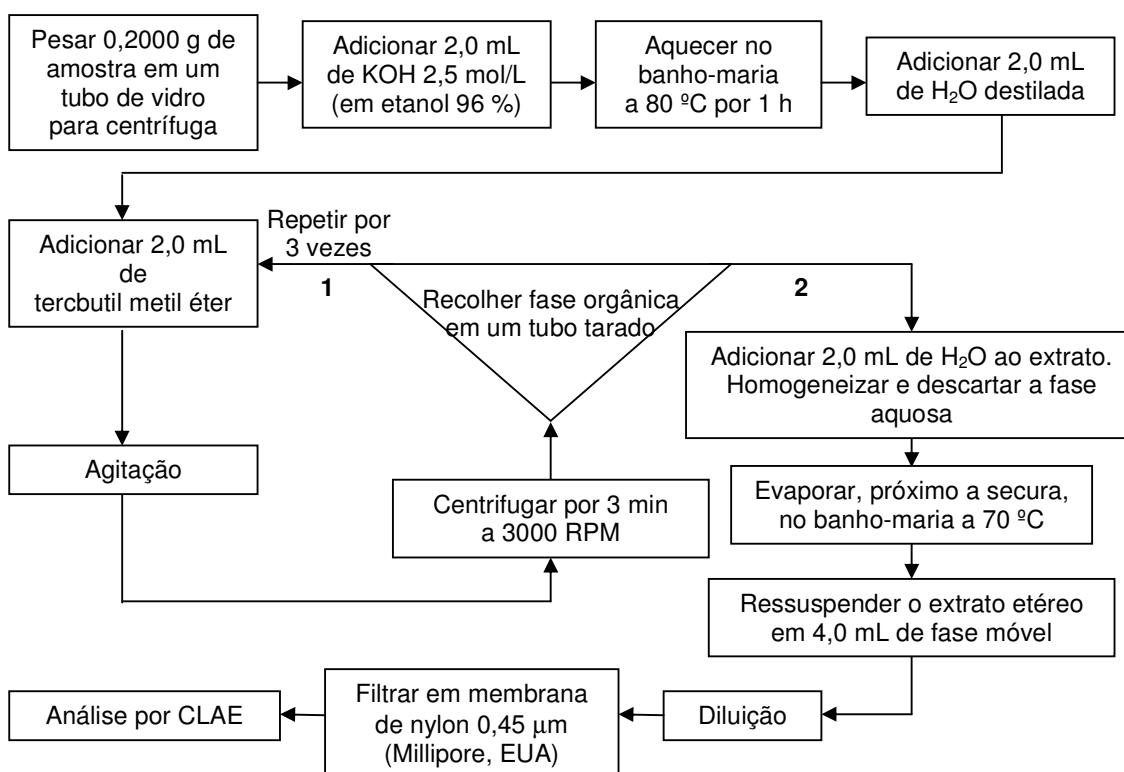
## 2.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Para extração dos compostos hidrossolúveis (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ e cafeína), as amostras foram preparadas conforme método sugerido por Alves et al. (2006) (Figura 1).



**Figura 1** – Condições propostas para extração dos compostos hidrossolúveis.

Para a extração dos compostos lipossolúveis (caveol e cafestol), foi feita saponificação das amostras com hidróxido de potássio, extração da matéria insaponificável com tercbutil metil éter e limpeza em água destilada, de acordo com método descrito por Dias, Scholz e Benassi (2006) (Figura 2).



**Figura 2** – Condições propostas para extração dos compostos lipossolúveis.

Para a análise dos compostos hidrossolúveis, foram empregadas as condições cromatográficas descritas por Alves et al. (2006) e para os lipossolúveis, a metodologia desenvolvida por Dias, Scholz e Benassi (2006) (Tabela 1).

A identificação dos compostos foi feita no próprio cromatógrafo a líquido, com base nos tempos de retenção dos componentes eluídos da coluna comparados com o do padrão, pelo espectro obtido pelo detector (DAD) e empregando-se co-cromatografia. A detecção dos compostos foi realizada em comprimentos de onda de máxima absorvância: ácido nicotínico e trigonelina (260 nm), cafeína (272 nm), 5-ACQ (320 nm), cafestol (230 nm) e caveol (290 nm). A quantificação foi feita por padronização externa, construindo-se as curvas analíticas de calibração (com pelo menos cinco concentrações, em triplicata), onde a área do pico cromatográfico é

proporcional a concentração de padrão injetado. As faixas de linearidade para os compostos analisados, baseadas em dados da literatura (ALVES et al., 2006; CAMPANHA, 2008; DIAS et al., 2007), foram de 0,01 a 0,10 g/100 g para ácido nicotínico, 0,10 a 1,20 g/100 g para trigonelina, 0,02 a 2,20 g/100 g para 5-ACQ, 1,00 a 2,50 g/100 g para cafeína e 0,050 a 1,00 g/100 g para caveol e cafestol (Anexo 1 e Anexo 2).

**Tabela 1** – Condições cromatográficas empregadas na análise dos compostos hidro e lipossolúveis.

Condições Cromatográficas		Hidrossolúveis	Lipossolúveis
Fase Estacionária		Coluna Spherisorb ODS-1 (Waters, Milford, EUA): 250 x 4,6 mm, partículas esféricas de 5 µm, 7 % de substituição, não capeada	
		Coluna de guarda de C18, partículas de 5 µm	
Fase Móvel	Composição	ácido acético 5 % (A) e acetonitrila (B)	acetonitrila:H <sub>2</sub> O (55:45)
	Vazão	0,7 mL/min	0,9 mL/min
	Eluição	Gradiente (pH 2,4): 0 a 5' - 5 % B; 5' a 10' - 5 a 13 % B, linear; 10' a 35' - 13 % B	Isocrática
Detecção		260 nm (ácido nicotínico e trigonelina); 272 nm (cafeína); 320 nm (5-ACQ)	230 nm (cafestol) e 290 nm (caveol)
Tempo		35 min (corrida) e 10 min (estabilização)	20 min
Temperatura		Controlada (25 °C)	

## 2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), considerando-se a amostra ou denominação da embalagem do produto como causa de variação, e teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), utilizando-se o programa Statistica 7.1 (STATSOFT, 2006).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras comerciais de café torrado e moído foram caracterizadas pelas determinações dos parâmetros de cor ( $L^*$  e  $H^*$ ) e umidade (Tabela 2).

Não houve diferença de umidade entre produtos com diferentes denominações, com os valores variando de 2,7 a 3,8 g/100 g de produto. Este intervalo encontra-se de acordo com o percentual máximo de umidade permitido em amostras comerciais (5,0 %) (BRASIL, 2008) e dentro da faixa descrita por Campanha (2008) e Dias (2005), que considerando as diferentes espécies (arábica e conilon) e os diferentes graus de torra, relataram valores entre 1,2 a 4,0 g/100 g.

**Tabela 2** – Valores\* de luminosidade, tonalidade cromática e umidade (g/100 g) para as diferentes denominações das amostras comerciais de café torrado e moído.

Denominação do Produto**	Luminosidade ( $L^*$ )	Tonalidade Cromática ( $H^*$ )	Umidade
Tradicional	19,5 <sup>a</sup> ± 1,8	54,1 <sup>a</sup> ± 2,4	3,7 <sup>a</sup> ± 0,7
Forte	21,2 <sup>a</sup> ± 1,3	54,9 <sup>a</sup> ± 1,5	3,8 <sup>a</sup> ± 0,6
Extra Forte	20,5 <sup>a</sup> ± 1,8	55,1 <sup>a</sup> ± 2,5	3,7 <sup>a</sup> ± 0,7
<i>Gourmet</i>	20,5 <sup>a</sup> ± 2,9	55,3 <sup>a</sup> ± 3,4	2,7 <sup>a</sup> ± 1,0
<i>Premium</i>	19,3 <sup>a</sup> ± 0,5	57,2 <sup>a</sup> ± 1,7	2,9 <sup>a</sup> ± 0,6
Outras	21,3 <sup>a</sup> ± 1,3	54,5 <sup>a</sup> ± 2,6	3,6 <sup>a</sup> ± 0,2

\*Média ± desvio padrão de 11 cafés (Tradicional), 4 (Forte), 13 (Extra Forte), 5 (*Gourmet*), 2 (*Premium*), 1 (Aralto), 1 (Exportação) e 1 (*Espresso*). Médias seguidas de uma mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

\*\*Informação declarada na embalagem.

Ao caracterizar as amostras quanto à cor, não se observou diferença nos valores de  $L^*$  (de 19 a 21) e  $H^*$  (de 54 a 57), independentemente das informações diferenciadas, quanto ao grau de torra, na embalagem dos produtos (Tabelas 3 a 7). Fujioka e Shibamoto (2008) também não encontraram diferença de cor, avaliada pela absorvância no UV-Vis a 420 nm, entre amostras de cafés comerciais.

Campanha (2008) e Dias (2005), estudando cafés arábica e conilon (puros e misturas) em diferentes graus de torra, observaram que os valores de  $L^*$  diminuíram com o aumento do grau de torra, apresentando faixas características

que variaram entre 28 e 40 para a torra clara, e para as torras média e escura, estes valores estiveram na faixa de 16 a 30 e 13 a 21, respectivamente, em amostras puras. Os valores de  $H^*$  reportados nestes mesmos trabalhos variaram de 57 a 70 para torra clara, 45 a 65 para torra média e, 41 a 59 para torra escura.

Dias (2005) descreveu ainda que, comparando-se amostras no mesmo grau de torra, as com maiores teores de conilon mostram-se mais amareladas (aumento no valor de  $H^*$ ) que as de arábica. Moura et al. (2007a) observaram também menor valor de  $L^*$  (32) para o café arábica puro comparando-se ao conilon (34). Os *blends* (10 a 50 % de conilon) apresentaram valores intermediários, sendo que o aumento da porcentagem de conilon no *blend* elevou  $L^*$ , clareando a amostra.

A comparação com dados de  $L^*$  e  $H^*$  da literatura demonstra que para as 38 amostras comerciais analisadas neste estudo, há uma indicação de que foram submetidas a torra média ou escura, obedecendo ao padrão de preferência do consumidor brasileiro, segundo Fernandes et al. (2001) e Moura et al. (2007b).

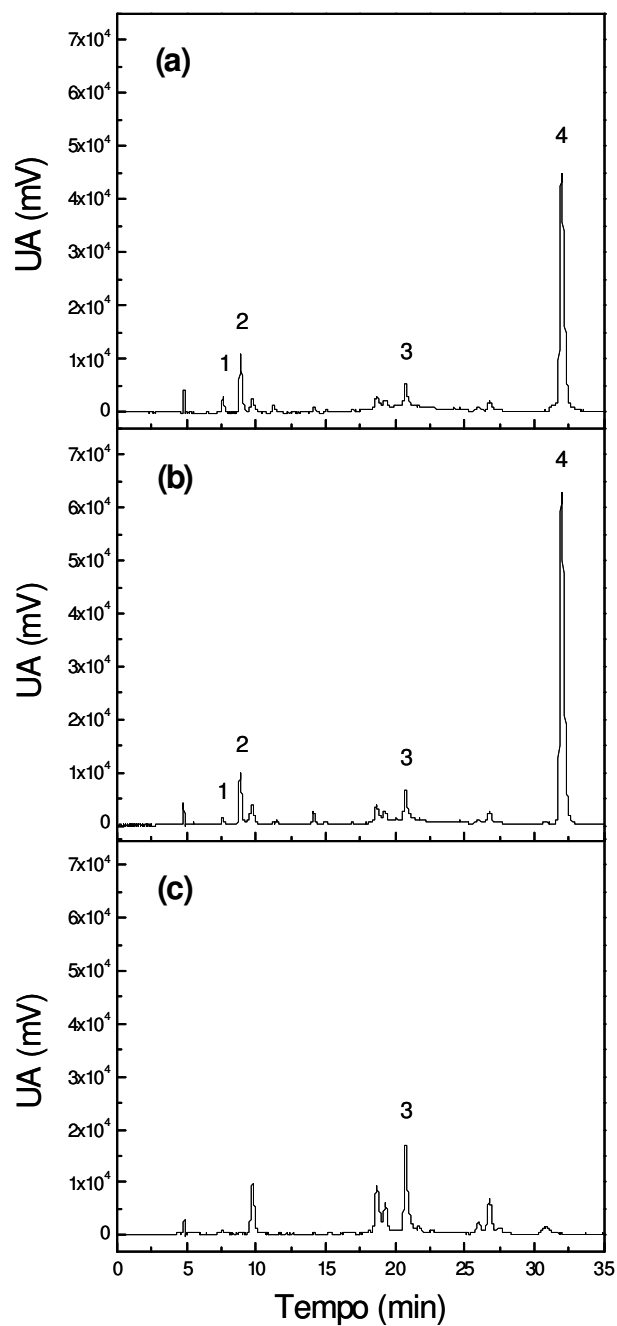
### 3.2 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os perfis cromatográficos típicos dos compostos hidro e lipossolúveis, nas amostras comerciais de café torrado e moído, podem ser observados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

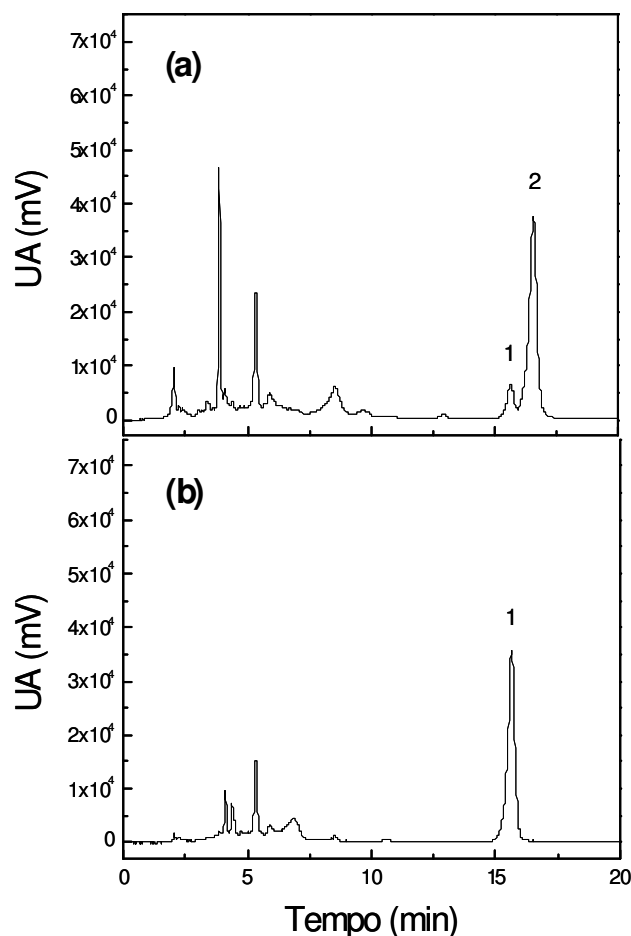
Os teores dos compostos analisados, encontrados nos cafés comerciais, estão apresentados nas Tabelas 3 a 7, de acordo com as diferentes denominações dos produtos. As marcas estão designadas pelas letras de A a W, e as denominações pelos códigos T (Tradicional), F (Forte), EF (Extra Forte), G (*Gourmet*), P (*Premium*), A (Aralto), EX (Exportação) e ES (*Espresso*). Apesar da variabilidade observada, todas as amostras apresentaram presença dos compostos bioativos (ácidos nicotínico e clorogênico, trigonelina, cafeína, caveol e cafestol).

Os teores de trigonelina variaram de forma expressiva, com algumas amostras apresentando teores quase cinco vezes superiores a outras (de 0,22 a 0,96 g/100 g do produto). Para ácido nicotínico, produto de degradação da trigonelina, observou-se variação de 0,021 a 0,038 g/100 g do produto (Tabelas 3 a 7). Estes valores foram coincidentes aos relatados em cafés comerciais para trigonelina, de 0,20 a 0,96 g/100 g (MONTEIRO; TRUGO, 2005; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008), e ácido nicotínico, de 0,010 e 0,030 g/100 g do

produto (PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008).



**Figura 3** – Cromatogramas típicos dos compostos hidrossolúveis em cafés torrados e moídos comerciais. Detecção de ácido nicotínico e trigonelina a 260 (a), cafeína a 272 (b) e 5-ACQ a 320 nm (c). Picos: ácido nicotínico (1), trigonelina (2), 5-ACQ (3) e cafeína (4). Condições: coluna Spherisorb ODS-1, 250 x 4,6 mm, 5 µm; gradiente de ác. acético 5 % (A) e acetonitrila (B) (0 a 5' - 5 % de B; 5' a 10' - 5 a 13 % de B, linear; 10' a 35' - 13 % de B), vazão de 0,7 mL/min.



**Figura 4** – Cromatogramas típicos dos compostos lipossolúveis em cafés torrados e moídos comerciais. Detecção de cafeol a 230 (a) e cafeol a 290 nm (b). Picos de cafeol (1) e cafeol (2). Condições: coluna Spherisorb ODS-1, 250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m; eluição isocrática com acetonitrila:água (55:45, v/v), vazão de 0,9 mL/min.

A literatura reporta que os teores de trigonelina variam de acordo com a espécie do grão, sendo que arábica apresenta maiores teores que conilon. Estudos sobre trigonelina no café verde apontam para valores entre 1,0 e 2,2 % de trigonelina em café arábica e entre 0,6 e 1,7 % em conilon (CLARKE; MACRAE, 1989; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). Estes teores diminuem após a torra em intensidade que depende do tempo e temperatura, gerando compostos voláteis e/ou não-voláteis (DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; KY et al., 2001; MINAMISAWA; YOSHIDA; TAKAI, 2004), destacando-se o ácido nicotínico, que também é degradado à medida que aumenta a intensidade da torra (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005).

**Tabela 3** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Tradicional (T).

Amostra / Grau de Torra**		Compostos Hidrossolúveis				Compostos Lipossolúveis	
		Ác. Nicotínico	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Caveol	Cafestol
CT	média	0,032 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,36 <sup>ef</sup> ± 0,00	0,25 <sup>e</sup> ± 0,01	1,11 <sup>g</sup> ± 0,01	0,75 <sup>a</sup> ± 0,04	0,41 <sup>bc</sup> ± 0,01
DT	média	0,023 <sup>c</sup> ± 0,00	0,56 <sup>b</sup> ± 0,02	0,69 <sup>a</sup> ± 0,02	1,66 <sup>cd</sup> ± 0,00	0,41 <sup>c</sup> ± 0,01	0,47 <sup>a</sup> ± 0,01
ET	clássica	0,033 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,34 <sup>f</sup> ± 0,00	0,34 <sup>cd</sup> ± 0,01	1,59 <sup>de</sup> ± 0,04	0,40 <sup>c</sup> ± 0,00	0,45 <sup>ab</sup> ± 0,02
FT		0,031 <sup>abc</sup> ± 0,00	0,24 <sup>gh</sup> ± 0,00	0,21 <sup>ef</sup> ± 0,00	1,58 <sup>e</sup> ± 0,01	0,27 <sup>d</sup> ± 0,00	0,35 <sup>e</sup> ± 0,01
GT		0,034 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,26 <sup>g</sup> ± 0,00	0,14 <sup>g</sup> ± 0,00	1,25 <sup>f</sup> ± 0,00	0,77 <sup>a</sup> ± 0,00	0,47 <sup>a</sup> ± 0,01
HT	média	0,032 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,39 <sup>e</sup> ± 0,00	0,38 <sup>bc</sup> ± 0,01	1,63 <sup>cde</sup> ± 0,03	0,42 <sup>c</sup> ± 0,00	0,40 <sup>cd</sup> ± 0,01
KT		0,031 <sup>abc</sup> ± 0,00	0,22 <sup>h</sup> ± 0,00	0,18 <sup>fg</sup> ± 0,00	1,79 <sup>a</sup> ± 0,02	0,19 <sup>e</sup> ± 0,00	0,36 <sup>de</sup> ± 0,01
LT		0,027 <sup>bc</sup> ± 0,00	0,53 <sup>bc</sup> ± 0,01	0,42 <sup>b</sup> ± 0,00	1,59 <sup>de</sup> ± 0,01	0,49 <sup>b</sup> ± 0,01	0,48 <sup>a</sup> ± 0,00
MT		0,036 <sup>a</sup> ± 0,00	0,50 <sup>cd</sup> ± 0,01	0,68 <sup>a</sup> ± 0,03	1,74 <sup>ab</sup> ± 0,02	0,26 <sup>d</sup> ± 0,01	0,40 <sup>cd</sup> ± 0,02
QT		0,031 <sup>abc</sup> ± 0,00	0,74 <sup>a</sup> ± 0,03	0,41 <sup>b</sup> ± 0,00	1,07 <sup>g</sup> ± 0,01	0,18 <sup>e</sup> ± 0,01	0,26 <sup>f</sup> ± 0,01
VT	média	0,031 <sup>abc</sup> ± 0,00	0,47 <sup>d</sup> ± 0,01	0,33 <sup>d</sup> ± 0,00	1,68 <sup>bc</sup> ± 0,03	0,38 <sup>c</sup> ± 0,00	0,38 <sup>cde</sup> ± 0,01
<b>MÉDIA ± DP (CV%)</b>		0,031 ± 0,00 (12)	0,42 ± 0,16 (38)	0,36 ± 0,18 (50)	1,52 ± 0,25 (17)	0,41 ± 0,20 (48)	0,40 ± 0,07 (17)

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

CV (%): coeficiente de variação.

\*\*Informação especificada na embalagem do produto.

**Tabela 4** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Forte (F).

Amostra / Grau de Torra**		Compostos Hidrossolúveis				Compostos Lipossolúveis	
		Ác. Nicotínico	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Caveol	Cafestol
EF	escura	0,033 <sup>a</sup> ± 0,00	0,36 <sup>c</sup> ± 0,01	0,37 <sup>b</sup> ± 0,00	1,57 <sup>b</sup> ± 0,00	0,46 <sup>b</sup> ± 0,01	0,45 <sup>a</sup> ± 0,00
NF	média	0,021 <sup>b</sup> ± 0,00	0,63 <sup>a</sup> ± 0,01	0,44 <sup>a</sup> ± 0,00	1,62 <sup>b</sup> ± 0,03	0,46 <sup>b</sup> ± 0,02	0,46 <sup>a</sup> ± 0,03
PF		0,032 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,37 <sup>c</sup> ± 0,02	0,30 <sup>c</sup> ± 0,01	1,75 <sup>a</sup> ± 0,04	0,38 <sup>c</sup> ± 0,01	0,40 <sup>a</sup> ± 0,00
TF		0,033 <sup>a</sup> ± 0,00	0,55 <sup>b</sup> ± 0,01	0,31 <sup>c</sup> ± 0,01	1,29 <sup>c</sup> ± 0,01	0,60 <sup>a</sup> ± 0,02	0,41 <sup>a</sup> ± 0,02
<b>MÉDIA ± DP (CV%)</b>		0,030 ± 0,01 (19)	0,48 ± 0,13 (28)	0,35 ± 0,06 (18)	1,56 ± 0,19 (12)	0,47 ± 0,09 (20)	0,43 ± 0,03 (6)

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

CV (%): coeficiente de variação.

\*\*Informação especificada na embalagem do produto.

**Tabela 5** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados Extra Forte (EF).

Amostra / Grau de Torra**		Compostos Hidrossolúveis				Compostos Lipossolúveis	
		Ác. Nicotínico	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Caveol	Cafestol
AEF		0,029 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,42 <sup>c</sup> ± 0,02	0,40 <sup>c</sup> ± 0,02	1,57 <sup>c</sup> ± 0,01	0,27 <sup>g</sup> ± 0,00	0,34 <sup>h</sup> ± 0,01
DEF	escura	0,026 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,41 <sup>cd</sup> ± 0,01	0,46 <sup>b</sup> ± 0,00	1,64 <sup>bc</sup> ± 0,05	0,35 <sup>e</sup> ± 0,01	0,44 <sup>de</sup> ± 0,00
EEF	muito escura	0,032 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,38 <sup>cd</sup> ± 0,00	0,27 <sup>fg</sup> ± 0,00	1,59 <sup>c</sup> ± 0,03	0,41 <sup>d</sup> ± 0,01	0,42 <sup>ef</sup> ± 0,02
FEF		0,030 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,31 <sup>e</sup> ± 0,00	0,25 <sup>gh</sup> ± 0,00	1,59 <sup>c</sup> ± 0,00	0,31 <sup>f</sup> ± 0,00	0,36 <sup>h</sup> ± 0,00
HEF	média/ escura	0,036 <sup>ab</sup> ± 0,01	0,38 <sup>cd</sup> ± 0,00	0,40 <sup>c</sup> ± 0,00	1,60 <sup>c</sup> ± 0,09	0,49 <sup>c</sup> ± 0,00	0,44 <sup>cde</sup> ± 0,01
IEF		0,021 <sup>b</sup> ± 0,00	0,61 <sup>a</sup> ± 0,03	0,57 <sup>a</sup> ± 0,02	1,58 <sup>c</sup> ± 0,04	0,54 <sup>b</sup> ± 0,01	0,49 <sup>ab</sup> ± 0,01
JEF		0,026 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,53 <sup>b</sup> ± 0,01	0,54 <sup>a</sup> ± 0,01	1,55 <sup>c</sup> ± 0,03	0,43 <sup>d</sup> ± 0,02	0,47 <sup>abc</sup> ± 0,01
OEF		0,025 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,39 <sup>cd</sup> ± 0,02	0,35 <sup>d</sup> ± 0,00	2,02 <sup>a</sup> ± 0,01	0,10 <sup>h</sup> ± 0,00	0,37 <sup>gh</sup> ± 0,01
QEF		0,028 <sup>ab</sup> ± 0,01	0,62 <sup>a</sup> ± 0,01	0,31 <sup>e</sup> ± 0,00	1,05 <sup>e</sup> ± 0,00	0,27 <sup>g</sup> ± 0,00	0,34 <sup>h</sup> ± 0,00
REF		0,038 <sup>a</sup> ± 0,01	0,57 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,39 <sup>c</sup> ± 0,01	1,19 <sup>de</sup> ± 0,02	0,13 <sup>h</sup> ± 0,00	0,25 <sup>i</sup> ± 0,01
SEF		0,038 <sup>a</sup> ± 0,00	0,36 <sup>de</sup> ± 0,02	0,22 <sup>h</sup> ± 0,00	1,27 <sup>d</sup> ± 0,05	0,78 <sup>a</sup> ± 0,01	0,49 <sup>a</sup> ± 0,01
SEF clássico		0,033 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,57 <sup>ab</sup> ± 0,01	0,31 <sup>e</sup> ± 0,01	1,24 <sup>d</sup> ± 0,04	0,76 <sup>a</sup> ± 0,00	0,46 <sup>bcd</sup> ± 0,00
VEF	escura	0,024 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,33 <sup>e</sup> ± 0,01	0,30 <sup>ef</sup> ± 0,00	1,76 <sup>b</sup> ± 0,00	0,37 <sup>e</sup> ± 0,01	0,40 <sup>fg</sup> ± 0,00
<b>MÉDIA ± DP (CV%)</b>		0,030 ± 0,01 (18)	0,45 ± 0,11 (24)	0,37 ± 0,11 (29)	1,51 ± 0,26 (17)	0,40 ± 0,21 (51)	0,41 ± 0,07 (18)

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

CV (%): coeficiente de variação.

\*\*Informação especificada na embalagem do produto.

**Tabela 6** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados *Gourmet* (G).

Amostra / Grau de Torra**		Compostos Hidrossolúveis				Compostos Lipossolúveis	
		Ác. Nicotínico	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Caveol	Cafestol
BG		0,032 <sup>a</sup> ± 0,00	0,54 <sup>c</sup> ± 0,02	0,60 <sup>d</sup> ± 0,03	0,99 <sup>b</sup> ± 0,05	0,74 <sup>a</sup> ± 0,03	0,47 <sup>a</sup> ± 0,01
CG	clara	0,032 <sup>a</sup> ± 0,00	0,96 <sup>a</sup> ± 0,01	1,20 <sup>a</sup> ± 0,00	1,17 <sup>a</sup> ± 0,01	0,77 <sup>a</sup> ± 0,03	0,47 <sup>a</sup> ± 0,02
FG		0,029 <sup>a</sup> ± 0,00	0,70 <sup>b</sup> ± 0,01	0,72 <sup>c</sup> ± 0,03	1,28 <sup>a</sup> ± 0,06	0,57 <sup>b</sup> ± 0,01	0,47 <sup>a</sup> ± 0,01
IG	média	0,028 <sup>a</sup> ± 0,00	0,88 <sup>a</sup> ± 0,04	1,01 <sup>b</sup> ± 0,02	1,23 <sup>a</sup> ± 0,01	0,71 <sup>a</sup> ± 0,04	0,44 <sup>a</sup> ± 0,02
UG		0,024 <sup>a</sup> ± 0,00	0,38 <sup>d</sup> ± 0,01	0,27 <sup>e</sup> ± 0,00	1,29 <sup>a</sup> ± 0,00	0,80 <sup>a</sup> ± 0,02	0,46 <sup>a</sup> ± 0,01
<b>MÉDIA ± DP (CV%)</b>		0,029 ± 0,00 (11)	0,69 ± 0,24 (34)	0,76 ± 0,36 (48)	1,19 ± 0,12 (10)	0,72 ± 0,09 (13)	0,46 ± 0,01 (3)

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).  
CV (%): coeficiente de variação.

\*\*Informação especificada na embalagem do produto.

**Tabela 7** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) em cafés denominados *Premium* (P), *Aralto* (A), *Exportação* (EX) e *Espresso* (ES).

Amostra / Grau de Torra**		Compostos Hidrossolúveis				Compostos Lipossolúveis	
		Ác. Nicotínico	Trigonelina	5-ACQ	Cafeína	Caveol	Cafestol
BP		0,031 <sup>a</sup> ± 0,00	0,53 <sup>b</sup> ± 0,03	0,45 <sup>c</sup> ± 0,00	1,34 <sup>c</sup> ± 0,02	0,49 <sup>c</sup> ± 0,02	0,44 <sup>b</sup> ± 0,02
HP	média/escura	0,033 <sup>a</sup> ± 0,00	0,43 <sup>c</sup> ± 0,02	0,38 <sup>d</sup> ± 0,00	1,59 <sup>b</sup> ± 0,01	0,57 <sup>b</sup> ± 0,01	0,48 <sup>b</sup> ± 0,01
DA	média	0,032 <sup>a</sup> ± 0,00	0,67 <sup>a</sup> ± 0,03	0,60 <sup>a</sup> ± 0,01	1,09 <sup>d</sup> ± 0,06	0,67 <sup>a</sup> ± 0,02	0,55 <sup>a</sup> ± 0,01
DEX	média/clara	0,024 <sup>ab</sup> ± 0,00	0,48 <sup>bc</sup> ± 0,02	0,57 <sup>b</sup> ± 0,00	1,43 <sup>c</sup> ± 0,03	0,32 <sup>e</sup> ± 0,01	0,44 <sup>b</sup> ± 0,02
WES		0,021 <sup>b</sup> ± 0,00	0,62 <sup>a</sup> ± 0,00	0,46 <sup>c</sup> ± 0,00	1,73 <sup>a</sup> ± 0,01	0,41 <sup>d</sup> ± 0,02	0,45 <sup>b</sup> ± 0,01

\*Média de duas repetições ± desvio padrão. Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa (Tukey,  $p \leq 0,05$ ).

\*\*Informação especificada na embalagem do produto.

Dias (2005), trabalhando com misturas de cafés arábica e conilon em diferentes graus de torra observou que, com o aumento da proporção de conilon e da intensidade de torra, as concentrações de trigonelina e ácido nicotínico diminuíram, variando, respectivamente, de 0,93 g/100 g no arábica torra clara a 0,12 g/100 g no conilon torra escura, e de 0,091 g/100 g no arábica torra clara até a ausência no conilon torra escura. O autor concluiu ainda que estes compostos foram mais sensíveis à degradação na matriz de café conilon. Casal, Oliveira e Ferreira (2000) observaram comportamento semelhante para trigonelina, relatando que em café arábica houve variação de 0,89 a 0,05 g/100 g, do café verde ao mais torrado (240 °C) e para o café conilon, a variação foi de 0,63 a 0,10 g/100 g, para as mesmas condições, enquanto observaram comportamento diferenciado para o ácido nicotínico e relataram que a máxima concentração foi de 0,017 g/100 g para o arábica e 0,013 g/100 g para o conilon.

Assim, a variabilidade observada nos teores de trigonelina e ácido nicotínico nos produtos comerciais poderia ser atribuída tanto à espécie do grão empregada quanto ao processo. No entanto, considerando-se a similaridade nas cores das amostras (Tabela 2), que indica processo de torra semelhante, é provável que a torra tenha menos influência na concentração desses compostos do que a matéria-prima.

O 5-ACQ foi encontrado nas amostras em teores variando em torno de dez vezes, entre 0,14 e 1,20 g/100 g do produto (Tabelas 3 a 7). Estes valores foram semelhantes aos da literatura que menciona alteração no teor de 5-ACQ conforme espécie e origem de café e durante a torra. Em amostras comerciais de café torrado e moído foram relatados teores de 0,11 a 0,71 g/100 g para o 5-ACQ (FUJIOKA; SHIBAMOTO, 2008; MONTEIRO; TRUGO, 2005). Conforme a variação na torra (de escura a clara), foram descritos teores de 5-ACQ de 0,09 a 2,17 g/100 g para cafés arábica, e de 0,08 a 3,18 g/100 g para conilon (DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; PERRONE et al., 2008). O café conilon é descrito, usualmente, por apresentar concentração mais elevada desse composto no grão verde (DE MARIA; MOREIRA, 2004; PERRONE et al., 2008). No entanto, Dias (2005) e Trugo e Macrae (1984) relataram que o 5-ACQ apresenta maior susceptibilidade a temperatura na matriz de conilon, assim em torras mais intensas observa-se maior teor de 5-ACQ para café arábica. Desta forma, para 5-ACQ, tanto torra quanto matéria-prima empregadas devem ter contribuído para a grande variação observada

nos produtos de mercado.

Os cafés apresentaram teores de cafeína variando de 1,00 a 2,02 g/100 g do produto (Tabelas 3 a 7). A literatura relata que a cafeína é relativamente estável a temperatura e seus teores variam de acordo com a espécie, sendo que grãos de conilon apresentam maiores teores quando comparados aos de arábica. Foram descritos para cafés de diferentes origens e graus de torra, teores de 0,88 a 1,68 g/100 g para café arábica, e de 1,57 a 2,68 g/100 g para conilon (ALVES et al., 2006; CASAL et al., 2000; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005). Para amostras comerciais de café torrado e moído, são relatados teores de 0,80 a 1,65 g/100 g (FUJIOKA; SHIBAMOTO, 2008; MONTEIRO; TRUGO, 2005; PERRONE; DONANGELO; FARAH, 2008). Observou-se que, no presente estudo, as amostras que apresentaram os maiores teores de cafeína estiveram acima da faixa usualmente descrita para arábica. Esse fato, associado a reconhecida estabilidade do composto à torra, permite atribuir a grande variabilidade dos teores de cafeína nos produtos comerciais principalmente a matéria-prima utilizada, provavelmente devido aos *blends* das espécies.

Com relação aos diterpenos, os teores (g/100 g do produto) encontrados nas amostras estiveram na faixa de 0,10 a 0,80 para caveol e, de 0,25 a 0,55, para cafestol. Na literatura, não foram encontrados dados de diterpenos em cafés torrados e moídos comerciais reportados para comparação. Para o café arábica, foram descritos teores de caveol e cafestol entre 0,10 e 0,87 g/100 g e entre 0,10 e 0,70 g/100 g de café torrado, respectivamente (ARAÚJO; SANDI, 2007; CAMPANHA, 2008; FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; KURZROCK; SPEER, 2001; LERCKER et al., 1995; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; URGERT et al., 1995). Para o café conilon, que possui menor teor de lipídios, foi reportada concentração de cafestol na faixa de 0,08 a 0,37 g/100 g de café torrado (CAMPANHA, 2008; FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; KURZROCK; SPEER, 2001; LERCKER et al., 1995; RUBAYIZA; MEURENS, 2005). Existe, ainda, controvérsia quanto à presença de caveol em café conilon. Alguns pesquisadores não observaram a presença deste composto (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; NACKUNSTZ; MAIER, 1987), enquanto outros descreveram concentrações inferiores a 0,013 g/100 g de café torrado (FREGA; BOCCI; LERCKER, 1994; LERCKER et al., 1995; PETTITT JÚNIOR, 1987) ou apenas traços (KURZROCK; SPEER, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005).

Com a torra, ocorre uma elevação proporcional nos teores de lipídios totais de 11,4 para 15,4 % no café arábica e de 6,1 para 9,6 % no café conilon, devido à destruição dos carboidratos (LAGO, 2001; LERCKER et al., 1996; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Os diterpenos caveol e cafestol, constituintes da matéria insaponificável, são relativamente estáveis à temperatura, sendo pouco degradados durante a torra do café (CAMPANHA, 2008; URGERT et al., 1995). Assim, poderia haver um pequeno aumento proporcional em suas concentrações com a intensidade de torra. Desta forma, a variação dos teores de caveol e cafestol nas amostras pode estar relacionada com a matéria-prima, pois grãos de arábica apresentaram maiores teores de diterpenos, principalmente caveol, quando comparados aos grãos de conilon.

Considerando a variabilidade entre as diferentes denominações dos produtos (Tabelas de 3 a 7) verificou-se que ácido nicotínico e cafestol foram os componentes cujos teores apresentaram menor diferença entre as denominações, comparando-se os valores médios de concentração (de 0,021 a 0,032 g/100 g para ácido nicotínico e de 0,40 a 0,55 g/100 g para cafestol), e, no geral, menor variabilidade dentro de cada denominação (CV %).

Do ponto de vista de qualidade, os produtos *Gourmet* (Tabela 6) apresentaram os maiores valores médios de caveol, 5-ACQ e trigonelina (0,72, 0,76 e 0,69 g/100 g, respectivamente), e o menor valor de cafeína (1,19 g/ 100 g). O café denominado Aralto (DA) (Tabela 7) apresentou composição semelhante. Observou-se, ainda, para os cafés *Gourmet* as menores variações intra-categoria (CV %) para os teores de compostos estáveis termicamente como cafeína (10 %), caveol (13 %) e cafestol (3 %), indicando maior uniformidade na matéria-prima utilizada. Esse comportamento é condizente com o previsto pela legislação (BRASIL, 2008), tendo em vista que o café *Gourmet* deveria ser feito unicamente com grãos arábica, e o Tradicional poderia ter até 30 % de café conilon. Isso justificaria não apenas os menores teores médios de caveol, 5-ACQ e trigonelina, e os maiores de cafeína para estes produtos, como a maior variabilidade (Tabela 3), tendo em vista que cada marca pode adotar um *blend* diferenciado. Dentro da denominação Tradicional, encontraram-se desde cafés com teor de caveol (composto estável e só presente em café arábica) de 0,18 g/100 g (QT) até 0,75 g/100 g (CT), mostrando que a variabilidade de matéria-prima é muito expressiva (Tabela 3).

Considerando-se as características de torra, além de não se ter observado

diferença de cor entre denominações (Tabela 2), pode-se verificar que, na média, os teores de compostos sensíveis à torra (ácido nicotínico, trigonelina e 5-ACQ) mostraram-se muito semelhantes independentemente do café ser denominado Forte ou Extra Forte, em que várias amostras foram descritas pelos fabricantes como apresentando torra escura (Tabelas 4 e 5). Esses valores também pouco diferiram da média dos produtos denominados Tradicional, apesar da descrição dos fabricantes indicar torra média (Tabela 3). Esse fato pode ser observado, por exemplo, para as marcas D, F, H, Q e V que tinham produtos tanto na denominação Tradicional (Tabela 3) como Extra Forte (Tabela 5), e a marca E, que apresentava, ainda, produto com denominação Forte (Tabela 4).

Deve-se considerar também que outros fatores podem afetar a concentração dos componentes. Tanto adição de materiais diferenciados, tais como, milho, trigo, centeio e cevada (AMBONI; FRANCISCO; TEIXEIRA, 1999; JHAM et al., 2008), quanto a presença de café com defeitos poderiam também implicar em diferença na composição do produto. A adição de um adulterante, ou seja, um produto diferente de café conilon, faria com que os compostos analisados no presente estudo diminuíssem de concentração. Foi relatado que a presença de grãos defeituosos não alterou os teores de diterpenos (CAMPANHA, 2008), porém, ocorreu aumento nas concentrações de ácidos clorogênicos (FARAH; DONANGELO, 2006; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007) e trigonelina (FRANÇA et al., 2005), e diminuição nos teores de cafeína, lipídios e polifenóis (FRANÇA; MENDONÇA; OLIVEIRA, 2005; MAZZAFERA, 1999; OLIVEIRA et al., 2006; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007; VASCONCELOS et al., 2007). No entanto, observou-se, por exemplo, que algumas amostras que tiveram caveol muito baixo (KT e OEF) não apresentaram, necessariamente, redução tão expressiva no teor de cafeína (Tabelas 3 e 5), indicando que, mesmo que exista possibilidade de adulteração e/ou presença de defeitos, a espécie empregada continua sendo um dos fatores mais relevantes para a composição.

#### **4 CONCLUSÃO**

A heterogeneidade observada nos teores dos compostos bioativos entre produtos com diferentes denominações (Tradicional, Forte, Extra Forte, *Gourmet*, *Premium*, *Aralto*, *Exportação* e *Espresso*) foi atribuída às diferenças no processo de

torra e a matéria-prima utilizada. No entanto, a avaliação de cor e dos teores dos compostos sensíveis à temperatura (ácido nicotínico, trigonelina e 5-ACQ) indicou que poderia haver menos diferença na torra do que o esperado pelas declarações dos fabricantes na embalagem. Considerou-se que a variabilidade nos teores de cafeína e diterpenos (caveol e cafestol), componentes pouco influenciados pelas condições de torra, poderia ser explicada, principalmente, pelas espécies de café (arábica e conilon) empregadas nas formulações dos *blends*. Cafés da categoria *Gourmet* caracterizaram-se pelas altas concentrações de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e baixos teores de cafeína, indicativos da grande proporção de café arábica.

## REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T.; SCHOLZ, M. B. S. 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.

AMBONI, R. D. M. C.; FRANCISCO, A.; TEIXEIRA, E. Utilização de microscopia eletrônica de varredura para detecção de fraudes em café torrado e moído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 311-313, 1999.

ARAÚJO, J. M. A.; SANDI, D. Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 3, p. 1087-1094, 2007.

BRAGANÇA, S. M.; CARVALHO, C. H. S.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, R. G. Variedades clonais de café conilon para o estado do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 5, p. 765-770, 2001.

BRASIL. Portaria nº 49, de 19 de março de 2008. Submete à consulta pública o Projeto de Instrução Normativa, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que aprovará o “Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade do Café Torrado em Grão e do Café Torrado e Moído”. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 6, 25 mar. 2008. Seção 1. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18524>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

BYK-GARDNER COLOR. **Spectro-guide**. Disponível em: <[http://www.byk.com/instruments/products/color\\_solidcolor\\_spectro-guide\\_2\\_US.php](http://www.byk.com/instruments/products/color_solidcolor_spectro-guide_2_US.php)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

- CAMPANHA, F. G. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) pela composição de diterpenos**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- 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**, Brasília, v. 36, n. 3, p. 411-416, 2001.
- CARVALHO, V. D. Qualidade do café. In: MENDES, A. N. G.; GUIMARÃES, R. G. (Eds.). **Cafeicultura** empresarial: produtividade e qualidade. Lavras: UFLA/FAEPE, 1998. p. 1-73.
- CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 481-485, 2000.
- CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; ALVES, M. R.; FERREIRA, M. A. Discriminate analysis of roasted coffee varieties for trigonelline, nicotinic acid, and caffeine content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 8, p. 3420-3424, 2000.
- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: chemistry**. Londres: Elsevier, 1989. v. 1, p. 153-163.
- DAGLIA, M.; CUZZONI, M. T.; DECANO, C. Antibacterial activity of coffee: relationship between biological activity and chemical markers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 10, p. 2273-2277, 1994.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Métodos para análise de ácido clorogênico. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 586-592, 2004.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.
- DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; POT, D.; FERREIRA, L. P.; BENASSI, M. T. Validação de metodologia cromatográfica para determinação de cafeol e cafestol em café torrado e tecidos de *Coffea*. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 2007, Campinas. **Anais...** Campinas, 2007.
- DIAS, R. C. E.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Método para análise de diterpenos em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2., 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2006. p. 99.
- DIAS, R. C. E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa café**. Disponível em: <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/links.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

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

FARAH, A.; DE PAULIS, T.; TRUGO, L. C.; MARTIN, P. R. Effect of roasting on the formation of chlorogenic acid lactones in coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 5, p. 1505-1513, 2005.

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

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defectives crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, Oxford, v. 90, n. 1-2, p. 89-94, 2005.

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

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BORGES, M. L.; VITORINO, M. D. Evolução da composição do extrato aquoso de café durante o processo de torrefação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. Especial Café, n. 2, p. 37-47, 2001.

FREGA, N.; BOCCI, F.; LERCKER, G. High resolution gas chromatographic method for determination of robusta coffee in commercial blends. **Journal of High Resolution Chromatography**, Weinheim, v. 17, n. 5, p. 303-307, 1994.

FUJIOKA, K.; SHIBAMOTO, T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 1, p. 217-221, 2008.

GONZÁLEZ, A. G.; PABLOS, F.; MARTÍN, M. J.; LEÓN-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 1, p. 93-101, 2001.

HIGDON, J. V.; FREI, B. Coffee and health: a review of recent human research. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 46, n. 2, p. 101-123, 2006.

JHAM, G. N.; BERHOW, M. A.; MANTHEY, L. K.; PALMQUIST, D. A.; VAUGHN, S. F. The use of fatty acid profile as a potential marker for Brazilian coffee (*Coffea arabica* L.) for corn adulteration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 8, p. 1462-1467, 2008.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, New York, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acid and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

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

LERCKER, G.; CABONI, M. F.; BERTACCO, G.; TURCHETTO, E.; LUCCI, A.; BORTOLOMEAZZI, R.; PAGANI, E.; FREGA, N.; BOCCI, F. La frazione lipidica del caffè. Nota 1: Influenza della torrefazione e della decaffeinizzazione. **Industrie Alimentari**, Pinerolo, v. 35, n. 10, p.1057-1065, 1996.

LERCKER, G.; FREGA, N.; BOCCI, F.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T. High resolution gas chromatographic determination of diterpenic alcohols and sterols in coffee lipids. **Chromatographia**, Oxford, v. 41, n. 1-2, p. 29-33, 1995.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 6, p. 1259-1264, 1998.

MAZZAFERA, P. Chemical composition of defective coffee beans. **Food Chemistry**, Oxford, v. 64, n. 4, p. 547-554, 1999.

MINAMISAWA, M.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode-array HPLC system. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 20, n. 2, p. 325-328, 2004.

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

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

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

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

NACKUNSTZ, B.; MAIER, H. G. Diterpenoide im kaffee. III. Cafestol und kahweol. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung**, Berlin, v. 184, n. 6, p. 494-499, 1987.

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

OIC – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Disponível em: <<http://www.ico.org>>. Acesso em: 24 jan. 2009.

OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; BARROS JUNIOR, M. C. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 235-239, 2006.

OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Effect of roasting on the carbohydrate composition of *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 183-192, 2003.

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

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 2, p. 859-867, 2008.

PETTITT JUNIOR, B. C. Identification of the diterpene esters in arabica and canephora coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 35, n. 4, p. 549-551, 1987.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I. R.; RAO, L. J. M. Physicochemical characteristics of green coffee: comparison of graded and defective beans. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n. 5, p. S333-S337, 2007.

RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical discrimination of arabica and robusta coffees by fourier transform raman spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 12, p. 4654-4659, 2005.

SÃO PAULO. Resolução SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento) nº 28, de 1 de junho de 2007. Define norma técnica para fixação de identidade e qualidade de café torrado em grão e café torrado moído. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, v. 117, n. 105, p. 27, 5 jun. 2007. Seção 1. Disponível em: <[http://www.abic.com.br/serv\\_legislacao.html](http://www.abic.com.br/serv_legislacao.html)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

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

STATSOFT. **STATISTICA for Windows**: computer program manual. Versão 7.1. Tulsa: Software Inc., 2006.

TRUGO, L. C. Analysis of coffee products. In: CABALLERO, B.; TRUGO, L. C.; FINGLAS, P. M. (Org.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. 2. ed. London: Academic Press, 2003. v. 3, p. 1498-1506.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry**, Oxford, v. 15, n. 3, p. 219-227, 1984.

URGERT, R.; VAN DER WEG, G.; KOSMEIJER-SCHUIL, T. G.; VAN DE BOVENKAMP, P.; HOVENIER, R.; KATAN, M. B. Levels of the cholesterol-elevating

diterpenes cafestol and kahweol in various coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 8, p. 2167-2172, 1995.

VASCONCELOS, A. L. S.; FRANÇA, A. S.; GLÓRIA, M. B. A.; MENDONÇA, J. C. F. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 1, p. 26-32, 2007.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **DISCRIMINAÇÃO DE CAFÉS TORRADOS E MOÍDOS COMERCIAIS PELA COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

---

## RESUMO

O café conilon é amplamente empregado em misturas (*blends*) com o arábica, de maior preço e melhor qualidade sensorial. Cafés torrados e moídos comerciais (38 amostras) e cafés com espécie conhecida (arábica e conilon) foram caracterizados, por Análise de Componentes Principais utilizando-se as variáveis de composição (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol), potencialmente indicadoras das espécies. O objetivo do trabalho foi avaliar a importância desses parâmetros na discriminação entre amostras. Ácido nicotínico foi eficiente na discriminação da torra. Trigonelina e 5-ACQ destacaram-se pela variabilidade tanto entre as amostras puras de arábica e conilon como nos cafés comerciais. O maior potencial de discriminação entre as espécies foi atribuído aos parâmetros termoestáveis (cafeína, caveol e cafestol). Cafés *Gourmet* apresentaram altas concentrações de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e baixos teores de cafeína, indicativos de presença de café arábica puro. No geral, maiores teores de cafeína e menores de caveol e cafestol foram relacionados à proporções de conilon mais elevadas no produto, constatando-se uma tendência de diminuição na razão caveol/cafestol e aumento na razão cafeína/caveol. Foram, assim, propostos esses dois novos parâmetros (razões caveol/cafestol e cafeína/caveol) como ferramentas para avaliação da adição de conilon em produtos comerciais.

**Palavras-chave:** Arábica. Conilon. Análise Estatística Multivariada. Caveol/cafestol. Cafeína/caveol.

## 1 INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos agrícolas de maior importância na economia mundial e é a bebida mais consumida depois do chá (FINEP, 2009; MAEZTU et al., 2001). O Brasil ocupa a liderança na produção e exportação do grão no mundo (ABIC, 2009), sendo o único grande produtor que cultiva tanto *Coffea arabica* como a *Coffea canephora* (BRASIL, 2009). De maneira geral, nos cafés verde e torrado, o arábica apresenta concentrações mais elevadas de carboidratos, lipídeos e trigonelina, proporcionando uma bebida de qualidade sensorial superior, enquanto o café conilon caracteriza-se pelos maiores teores de cafeína (DE MARIA; MOREIRA, 2004; FRANÇA et al., 2001; KY et al., 2001; LAGO, 2001; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). O conilon tem, contudo, grande aceitação no mercado pelo menor preço e é amplamente empregado nas misturas de grãos (*blends*) com o arábica (ABIC, 2009), para oferecer um produto de menor custo e adequar a bebida à preferência ou costume dos consumidores (ABIC, 2009; EMBRAPA, 2009).

A legislação brasileira prevê critérios diferenciados com indicação das proporções de conilon utilizada nos *blends* para classificação dos tipos de café (BRASIL, 2008). Os cafés arábica e conilon diferem consideravelmente em preço, qualidade sensorial e aceitabilidade (ABIC, 2009; EMBRAPA, 2009). Os grãos verdes apresentam cor, formato e tamanho diferenciados, porém, após a torra e a moagem, estas espécies não são distinguidas visualmente, sendo necessária a utilização de parâmetros químicos para a discriminação. Como pertencem ao mesmo gênero, possuem poucas diferenças e não existe consenso sobre que compostos utilizar para detectar em *blends* comerciais a adição de café conilon, de menor valor comercial, ao arábica (ALVES et al., 2009; GONZÁLEZ et al., 2001).

Vários componentes poderiam ser utilizados como potenciais indicadores ou discriminadores para as espécies arábica e conilon, de forma isolada ou em conjunto. No entanto, suas concentrações, no geral, variam não apenas em função da espécie, mas também da origem geográfica, presença de defeitos e grau de torra. Esta variabilidade e grande número dos compostos tornam necessária, para a análise dos dados, a utilização de técnicas estatísticas multivariadas como a Análise de Componentes Principais (ACP). Entre os constituintes químicos propostos como possíveis discriminadores estão os compostos hidrossolúveis cafeína, trigonelina, ácido nicotínico, ácidos clorogênicos - ACGs (com destaque para 5-ACQ) (ALVES, 2004; BICCHI et al., 1995; CAMPA et al., 2004; CASAL et al., 2000; DIAS, 2005; MARTÍN; PABLOS; GONZÁLEZ, 1998) e lipossolúveis como diterpenos (caveol e cafestol) (ALVES; SCHOLZ; BENASSI, 2003; CAMPANHA, 2008; LAGO, 2001; SPEER; TEWIS; MONTAG, 1991).

A cafeína é estável ao processo de torra, e maiores teores são relatados para café conilon e cafés com menores proporções de grãos defeituosos (ALVES, 2004; CASAL et al., 2000; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007; VASCONCELOS et al., 2007). A torra promove a degradação da trigonelina e dos ACGs (DE MARIA; MOREIRA; TRUGO, 1999; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000), e ocorre variação de suas concentrações dependendo da incidência e do tipo de grãos defeituosos presentes (FARAH; DONANGELO, 2006; FRANÇA et al., 2005; RAMALAKSHMI; KUBRA; RAO, 2007). Teores mais elevados de trigonelina e ácido nicotínico (produto de degradação da trigonelina) são relatados para café arábica torrado (CASAL;

OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005), enquanto teores de ACGs mais altos são descritos para o café conilon torrado (ALVES, 2004; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; PERRONE et al., 2008).

O cafeol é encontrado tanto no café arábica como no conilon. O cafeol, no entanto, aparece em concentrações muito mais elevadas no arábica. (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; KURZROCK; SPEER, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006). Além disso, os diterpenos apresentam relativa estabilidade ao tratamento térmico (torra) e seus teores são pouco afetados pela presença de grãos defeituosos (CAMPANHA, 2008).

A determinação quantitativa desses compostos em *blends* comerciais permite avaliar a importância e viabilidade de sua utilização como ferramenta de identificação das espécies em misturas de café torrado (ALVES, 2004; ALVES et al., 2006; CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; DIAS; SCHOLZ; BENASSI, 2006). Assim, os objetivos do trabalho foram caracterizar, por análise multivariada, cafés torrados e moídos comerciais (38 amostras) e cafés com espécie conhecida (arábica e conilon) mediante a utilização de variáveis de composição (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, cafeol e cafeol) e avaliar a importância desses parâmetros na discriminação entre produtos.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAL**

Foram estudadas 38 amostras comerciais de café torrado e moído, adquiridas no comércio local ou cedidas por indústrias. Foram avaliadas 23 marcas, pertencentes a 13 indústrias de café associadas da ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café). Todas as amostras foram passadas em peneira com malha de 0,84 mm de diâmetro para uniformização. As amostras foram comercializadas com diferentes denominações (Tradicional, Forte, Extra Forte, *Gourmet*, *Premium*, Aralto Exportação e *Espresso*), mas todos os cafés apresentaram luminosidade de 19 a 21, indicando torra de média a escura. Pelas informações contidas nas embalagens, apenas 5 delas (menos de 1 %) deveriam conter somente café arábica (café *Gourmet*) e nas amostras restantes, havia possibilidade de adição de conilon em proporções de até 30 % segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2008).

Para comparação com os produtos comerciais foram utilizadas como referência amostras puras (sem mistura de espécies) de cafés arábica e conilon, cedidas pela Companhia Iguazu de Café Solúvel (Cornélio Procópio – PR) e pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR, Londrina – PR), com distintas origens geográficas e diferentes níveis de qualidade (com relação ao grau de defeitos), com o intuito de apresentar uma maior heterogeneidade entre as amostras. Foram utilizadas três amostras de café conilon, definidas como C1, C2, C3, sendo que C1 e C2 são misturas de grãos provenientes dos estados de Rondônia e Espírito Santo, onde a amostra C1 apresenta menor número de defeitos que a C2; a C3 apresenta uma classificação tipo 4 (26 defeitos por peso da amostra). Para café arábica, empregou-se amostras compostas por grãos oriundos do estado de Minas Gerais, com menor número de defeitos (A1), e do estado do Paraná, com maior número de defeitos (A2) e, ainda, três amostras com variedades conhecidas: IAPAR-59 (A3) com classificação tipo 4, Catuaí (A4) e Mundo Novo (A5). Os cafés foram processados para apresentar torra próxima às amostras de mercado (Tabela 4).

As amostras, acondicionadas em sacos plásticos, foram armazenadas em câmara fria a 10 °C, até o momento das análises (cor, umidade e compostos hidro e lipossolúveis), que foram realizadas com duas repetições, empregando-se um delineamento inteiramente ao acaso.

## **2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA**

Foram utilizados como solventes para extração e preparo da fase móvel: hidróxido de potássio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e tercbutil metil éter (Acrós Organics, New Jersey, EUA) de grau analítico; acetonitrila (J. T. Baker, EUA) e ácido acético glacial (J. T. Baker, EUA) de grau cromatográfico. A água foi obtida por sistema de purificação e filtração Milli-Q® (Millipore, EUA) e as fases móveis foram filtradas (0,45 µm) (Millipore) e degaseificadas. Empregou-se padrões (grau analítico) de cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (Acrós Organics, New Jersey, EUA), ácido nicotínico (n-metilnicotinamida) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido clorogênico (ácido 1,3,4,5-tetrahidroxiclohexano-carboxílico - 5-ACQ) e trigonelina (1-metilpiridinium-3-carboxilato monohidrato) da Sigma (Steinheim, Alemanha). Foram também utilizados padrões de caveol e cafestol da (Axxora, San Diego,

EUA), mantidos em congelador (- 18 °C).

Para determinação dos compostos hidrossolúveis, as amostras (0,5000 g) foram extraídas com acetonitrila:água (5:95, v/v) a 80 °C por 10 minutos, e filtradas (7 mm) em balão volumétrico de 100,0 mL. Dessa solução, uma alíquota (5,0 mL) foi transferida para balão volumétrico (25,0 mL) completando-se o volume com a solução de extração. Para a análise, empregou-se coluna Spherisorb ODS-1 (250 x 4,6 mm, 5 µm) (Waters, Milford, EUA) e gradiente de ácido acético 5 % e acetonitrila. A detecção foi feita a 260 nm (ácido nicotínico e trigonelina), 272 nm (caféina) e 320 nm (5-ACQ) (ALVES et al., 2006).

Para os compostos lipossolúveis, as amostras (0,2000 g) foram saponificadas com 2,0 mL hidróxido de potássio 2,5 mol/L (em etanol 96 %) (80 °C, 1 hora). Após adição de 2,0 mL de água destilada, foi feita extração dos insaponificáveis com 2,0 mL de tercbutil metil éter, agitação, centrifugação por 3 min a 3000 RPM, recolhendo-se a fase orgânica. O procedimento de extração foi repetido três vezes. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de água destilada ao extrato (para limpeza) e, após homogeneizar e descartar a fase aquosa, deixou-se evaporar próximo à secura a 70 °C. O extrato etéreo foi ressuspenso em 4,0 mL de fase móvel (acetonitrila 55 % em água). Na análise, empregou-se coluna com a mesma especificação anterior (Spherisorb ODS-1) e eluição isocrática com acetonitrila:água (55:45, v/v). A detecção foi feita a 230 e 290 nm, para cafestol e caveol, respectivamente (DIAS; SCHOLZ; BENASSI, 2006).

Antes da injeção no cromatógrafo as amostras foram filtradas (0,45 µm) (Millipore, EUA). A identificação dos compostos foi feita no próprio cromatógrafo com base nos tempos de retenção, espectro UV-Vis (DAD) e co-cromatografia. A quantificação foi feita por padronização externa (pelo menos cinco concentrações, em triplicata). Para o cálculo das concentrações em base seca, a umidade (g/100 g) foi determinada (105 °C, por 7 minutos) em equipamento de infravermelho (OHAUS-MB200, EUA).

### **2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Os resultados foram avaliados aplicando-se Análise de Componentes Principais (ACP) por meio do procedimento *Principal Components & Classification Analysis* do programa computacional Statistica 7.1 (STATSOFT, 2006).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores dos compostos hidrossolúveis (ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ e cafeína) e lipossolúveis (caveol e cafestol) obtidos nas amostras puras (sem mistura de espécies) de cafés conilon e arábica podem ser observados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os mesmos parâmetros foram descritos individualmente para cada amostra comercial em estudo preliminar (NICOLAU-SOUZA et al., 2009) e estão sumarizados na Tabela 3.

**Tabela 1** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol encontrados nas amostras puras de

<b>Amostra</b> <b>Parâmetro</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>Média ± DP</b> <b>(CV%)</b>
<b>Ác. Nicotínico</b>	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00 (17 %)
<b>Trigonelina</b>	0,26 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,34 ± 0,01	0,22 ± 0,14 (63 %)
<b>5-ACQ</b>	0,24 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,33 ± 0,01	0,21 ± 0,15 (72 %)
<b>Cafeína</b>	2,01 ± 0,03	1,98 ± 0,07	2,04 ± 0,02	2,01 ± 0,03 (2 %)
<b>Caveol</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<b>Cafestol</b>	0,24 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,03 (13 %)
<b>caveol/cafestol</b>	-	-	-	-
<b>cafeína/caveol</b>	-	-	-	-

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). CV (%): coeficiente de variação.  
n.d.: composto não detectado nas condições de análise. (-) não calculado.

As amostras puras de café conilon (C1, C2 e C3) mostraram os maiores teores de cafeína, aproximadamente 2,00 g/100 g, os menores teores de cafestol (0,19 a 0,24 g/100 g) e não apresentaram caveol (Tabela 1) dentro do limite de detecção do método empregado (0,0023 g caveol/100 g café) (DIAS et al., 2007).

**Tabela 2** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol encontrados nas amostras puras de café arábica.

<b>Amostra</b> <b>Parâmetro</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>Média ± DP</b> <b>(CV%)</b>
<b>Ác. Nicotínico</b>	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01 (20 %)
<b>Trigonelina</b>	0,40 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,71 ± 0,00	0,52 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,49 ± 0,20 (42 %)
<b>5-ACQ</b>	0,24 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,44 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,37 ± 0,00	0,29 ± 0,13 (46 %)
<b>Cafeína</b>	1,29 ± 0,01	1,26 ± 0,01	1,10 ± 0,01	1,29 ± 0,01	1,14 ± 0,00	1,22 ± 0,09 (7 %)
<b>Caveol</b>	0,80 ± 0,03	0,66 ± 0,02	0,93 ± 0,02	0,89 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,82 ± 0,10 (13 %)
<b>Cafestol</b>	0,42 ± 0,00	0,36 ± 0,00	0,28 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,48 ± 0,02	0,37 ± 0,08 (21 %)
<b>caveol/cafestol</b>	1,90 ± 0,07	1,84 ± 0,04	3,40 ± 0,10	2,78 ± 0,02	1,73 ± 0,04	2,33 ± 0,73 (31 %)
<b>cafeína/caveol</b>	1,61 ± 0,07	1,91 ± 0,08	1,18 ± 0,04	1,45 ± 0,03	1,39 ± 0,03	1,51 ± 0,27 (18 %)

\*Média de duas repetições ± desvio padrão (DP). CV (%): coeficiente de variação.

**Tabela 3** – Teores\* dos compostos hidro e lipossolúveis (g/100 g de amostra em base seca) e razões caveol/cafestol e cafeína/caveol nas amostras comerciais de café

<b>Parâmetros analisados</b>	<b>Média ± DP</b> <b>(CV%)</b>	<b>Faixa de variação</b>
Ácido Nicotínico	0,03 ± 0,00 (15 %)	0,021 - 0,038
Trigonelina	0,49 ± 0,17 (34 %)	0,22 - 0,96
5-ACQ	0,43 ± 0,22 (50 %)	0,14 - 1,20
Cafeína	1,47 ± 0,25 (17 %)	1,00 - 2,02
Caveol	0,47 ± 0,20 (43 %)	0,10 - 0,80
Cafestol	0,42 ± 0,06 (15 %)	0,25 - 0,55
caveol/cafestol	1,07 ± 0,38 (35 %)	0,27 - 1,82
cafeína/caveol	4,19 ± 3,29 (79 %)	1,34 - 20,07

\*Média ± desvio padrão (DP) de 38 amostras. CV (%): coeficiente de variação. Valores individuais de cada produto descritos em NICOLAU-SOUZA et al., 2009.

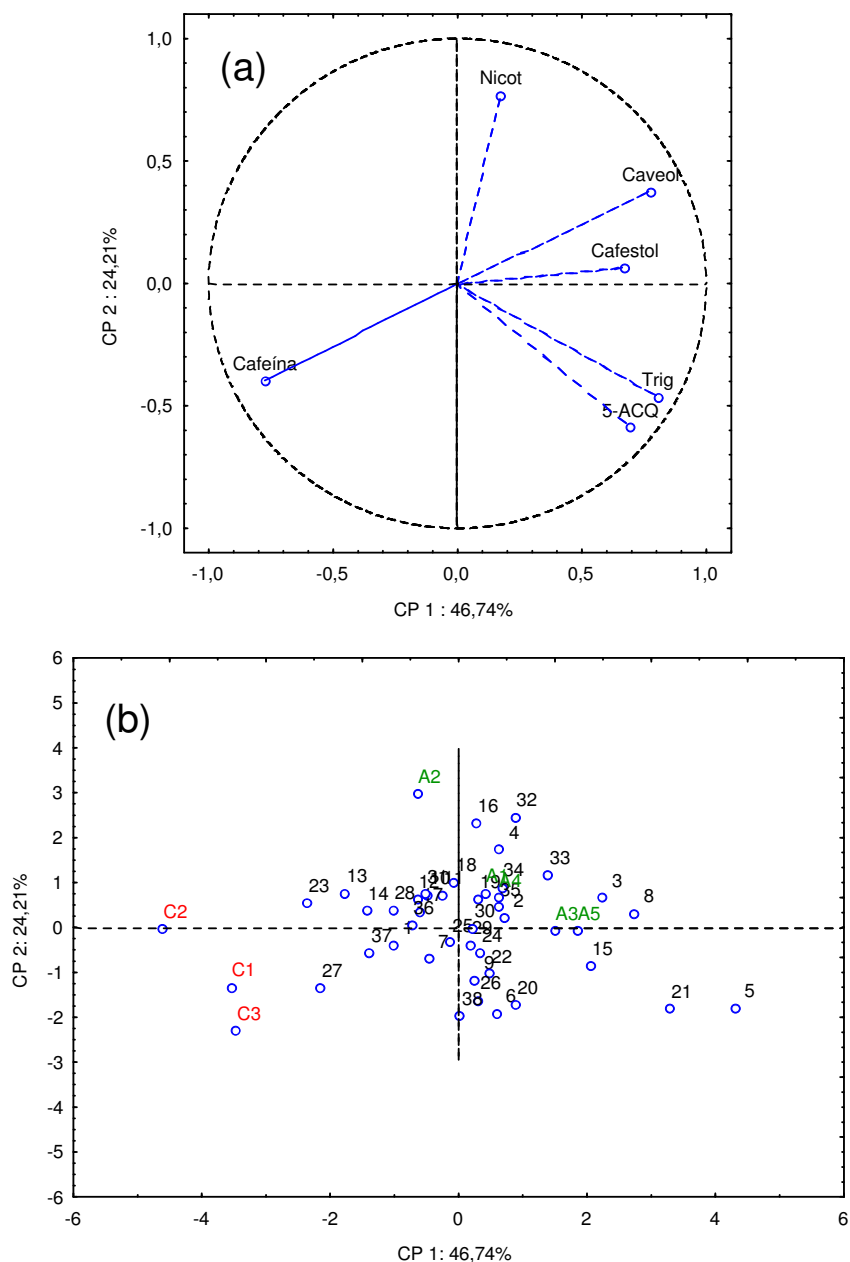
Em média, os cafés puros da espécie arábica (A1 a A5), apresentaram os maiores teores de caveol, 0,82 g/100 g e, ainda, as menores concentrações de cafeína (1,10 a 1,29 g/100 g) (Tabela 2), intervalo semelhante ao das amostras *Gourmet* (0,99 a 1,29 g/100 g) (NICOLAU-SOUZA et al., 2009) e aproximadamente metade do valor médio para amostras de conilon (2,01 g/100 g) (Tabela 1).

O comportamento observado para as amostras puras de arábica e conilon, está de acordo com a literatura, que descreve teores mais elevados de trigonelina e nicotínico para o café arábica (CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DIAS, 2005). No café verde e em torras claras, o 5-ACQ é predominante no café conilon (ALVES, 2004; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; PERRONE et al., 2008), entretanto, este composto apresenta maior susceptibilidade a temperatura na matriz da espécie conilon e, desta forma, em torras mais intensas encontra-se maior teor de 5-ACQ para café arábica (DIAS, 2005; TRUGO; MACRAE, 1984). Café conilon apresenta teores maiores de cafeína (ALVES, 2004; CASAL et al., 2000; CASAL; OLIVEIRA; FERREIRA, 2000; DAGLIA; CUZZONI; DECANO, 1994; DIAS, 2005; KY et al., 2001; MOREIRA; TRUGO; DE MARIA, 2000) e menores de cafestol, e ainda, ausência de caveol (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005; KURZROCK; SPEER, 2001; RUBAYIZA; MEURENS, 2005; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006) quando comparado ao arábica.

Tendo em vista que cada marca pode adotar um *blend* diferenciado, as diferenças de matéria-prima, especialmente a espécie empregada (arábica e conilon), além de possíveis diferenças no grau de torra e defeitos, geraram variabilidade entre amostras para todos os compostos estudados. Os parâmetros que mostraram menor variação entre os produtos foram cafeína, ácido nicotínico e cafestol, com CV inferior a 20 %. Trigonelina, caveol e 5-ACQ apresentaram maior diferenciação entre os produtos (CV de 34 a 50 %) (Tabela 3). Trigonelina e 5-ACQ, no entanto, tiveram ampla variabilidade mesmo dentro das espécies puras, com CV de 63 a 72 % para conilon (Tabela 1) e de 42 a 46 % para arábica (Tabela 2). Dessa forma, não é possível atribuir a variabilidade desses compostos somente a variação entre espécies, sendo provável que mesmo pequenas alterações nas condições de torra resultem em variação expressiva.

Para uma avaliação em conjunto da capacidade de discriminação das amostras comerciais pelas variáveis ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol empregou-se Análise de Componentes Principais (ACP) (Figura

1).



**Figura 1** – Projeções das variáveis (a) e das amostras (b) nas componentes principais 1 e 2.  
**C1, C2 e C3:** conilon; **A1, A2, A3, A4 e A5:** arábica; Números de 1 a 38, amostras comerciais.

As componentes principais (CP) 1 e 2 explicaram em conjunto 71 % da variabilidade dos dados (Figura 1). As Equações (1) e (2), obtidas pelos autovetores (*loadings*) das CPs, geraram as coordenadas do gráfico de componentes principais (Figura 1b).

$$CP1 = 0,102 \text{ nicot} + 0,480 \text{ trig} + 0,411 \text{ clorog} - 0,462 \text{ cafeína} + 0,465 \text{ cav} + 0,401 \text{ caf} \quad (1)$$

$$CP2 = 0,640 \text{ nicot} - 0,383 \text{ trig} - 0,486 \text{ clorog} - 0,329 \text{ cafeína} + 0,310 \text{ cav} + 0,056 \text{ caf} \quad (2)$$

Analisando a projeção das variáveis nas CPs (Figura 1a) juntamente com as Equações (1) e (2), observou-se que os parâmetros de maior importância no eixo horizontal (CP1) foram cafeína, com correlação negativa, e cafestol, caveol, 5-ACQ, e trigonelina, com correlação positiva. O ácido nicotínico, com correlação positiva, foi o parâmetro com maior relevância no eixo vertical (CP2) sendo que trigonelina e 5-ACQ também contribuíram com esta CP, com correlação negativa. Dessa forma, há indicação que a CP1 estaria associada à matéria-prima empregada, uma vez que foi correlacionada a compostos termoestáveis e que apresentaram grande variabilidade entre espécies (Tabelas 1 e 2). Em contrapartida, a CP2 contribuiu para a caracterização da torra, tendo em vista sua correlação com compostos formados (ácido nicotínico) ou degradados no processo (5-ACQ e trigonelina).

No geral, os cafés estavam dentro da faixa de torra média a escura, como pode ser observado pelos valores dos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $H^*$ ) e de perda de peso (%) estimada segundo Dias (2005) (Tabela 4).

**Tabela 4** – Avaliação da torra para cafés comerciais, arábica e conilon, expressa em porcentagem de perda de peso (% PP)<sup>1</sup> e parâmetros de cor (luminosidade,  $L^*$ , e tonalidade cromática,  $H^*$ )<sup>2</sup>.

Amostras Parâmetros	Comerciais	Arábica	Conilon
$L^*$	20,28 ± 1,87	16,26 ± 2,68	17,97 ± 3,79
$H^*$	54,88 ± 2,49	51,56 ± 2,17	57,27 ± 1,89
% PP	15,91 ± 1,53	16,32 ± 2,15	18,48 ± 1,90

<sup>1</sup>Estimada segundo equação: % PP = 26,81 - 12,12 SOMA (ácido nicotínico + trigonelina) + 4,26 RAZÃO (5-ACQ/cafeína) - 0,13  $L^*$  - 0,06  $H^*$  (DIAS, 2005).

<sup>2</sup>Média ± desvio padrão de 38 cafés (comerciais), 5 (arábica) e 3 (conilon).

Amostras configuradas mais acima no gráfico (Figura 1b) possuíam maiores teores de ácido nicotínico e menores concentrações de 5-ACQ e trigonelina, indicando torra mais agressiva. Para amostras 32 e 16, por exemplo, foi estimada perda de peso de 17 e 18 %, respectivamente (Anexo 3). Amostras localizadas mais

abaixo, como 20 e 38 (Figura 1b), apresentaram 14 % de perda de peso, indicando torra mais leve (Anexo 3).

Considerando-se a CP1, amostras alocadas mais a direita do gráfico bidimensional (Figura 1b) apresentaram maiores teores de diterpenos (caveol e cafestol), 5-ACQ e trigonelina, e menor concentração de cafeína. Nessa região localizaram-se os cafés arábica de referência (A1, A2, A3, A4 e A5) e as amostras *Gourmet* (3, 5, 15, 21 e 35) que mostraram um comportamento diferenciado das outras amostras (NICOLAU-SOUZA et al., 2009) e característico de café arábica.

Pode-se observar que, no geral, houve a separação das amostras puras em dois grupos: um de café conilon e outro de café arábica, sendo que amostras comerciais blendadas ficaram bem distribuídas em espaço intermediário, onde amostras mais para cima e direita aproximaram-se de café arábica, ao passo que amostras mais para baixo e esquerda assemelharam-se ao café conilon. Os cafés conilon ficaram melhor agrupados e separados do restante das amostras. Para os cafés arábica observou-se comportamento variado, mostrando que diferenças não associadas à espécie (variedade, fatores edafo-climáticos, defeitos e torra) alteram significativamente a composição, dificultando uma caracterização mais rígida da espécie.

Levando-se em conta que o processo de torra foi pouco diferenciado (Tabela 4), e avaliando-se as projeções das variáveis e amostras nas CPs (Figura 1) e os dados das Tabelas 1, 2 e 3, constatou-se que um café comercial com alta proporção da espécie arábica deveria apresentar alto teor de diterpenos (notadamente caveol), trigonelina e 5-ACQ. Desta forma, a adição de café conilon ao produto tenderia a diminuir os teores destes compostos, e elevar o teor de cafeína. Os maiores valores de concentração de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e menor concentração de cafeína encontrados nas amostras *Gourmet*, indicaram maior probabilidade de presença de café arábica puro (NICOLAU-SOUZA et al., 2009), enquanto, os baixos teores destes compostos observados em algumas amostras Tradicional, poderiam ser atribuídos à adição em diferentes proporções de café conilon nos produtos.

Entre os trabalhos da literatura que empregaram técnicas multivariadas com o objetivo de discriminação das espécies, alguns se limitaram a avaliação de cafés verdes (MENDONÇA et al., 2008) ou a espécies puras (PIZARRO; ESTEBAN-DÍEZ; GONZÁLEZ-SÁIZ, 2007). Alguns autores, que trabalharam com cafés torrados e

misturas, caracterizaram cafeína, trigonelina, 5-ACQ (ALVES, 2004; CASAL et al., 2000; DIAS, 2005) e caveol (ALVES, 2004; DIAS, 2005) como as variáveis responsáveis pela separação das espécies e misturas. Segundo Casal et al. (2000) o ácido nicotínico não apresentou importância significativa para a distinção entre espécies. Dias (2005) relatou que ácido nicotínico e trigonelina poderiam ser utilizados para discriminação com amostras de torra clara e escura, mas não foi eficiente na torra média. No geral, maiores teores de cafeína e menores de caveol, trigonelina e 5-ACQ foram relacionados a proporções de conilon mais elevadas. É importante ressaltar, no entanto, que esses trabalhos foram realizados com cafés de origem conhecida, e não foi encontrada na literatura uma comparação entre amostras padrão e comerciais.

Alguns trabalhos propuseram a utilização de modelos multilineares, para estimar a porcentagem de café conilon (% C) adicionado ao arábica: Dias (2005), para compostos hidrossolúveis e parâmetros de cor ( $\% C = -209,30 + 3,94 H^* - 102,55 \text{ trigonelina} + 59,39 \text{ cafeína}$ ), e, Campanha (2008), para caveol e cafestol em cafés com torra escura ( $\% C = 73,8106 - 0,1638 \text{ caveol} + 0,1092 \text{ cafestol}$ ).

Esses modelos foram aplicados as amostras comerciais (Tradicional e *Gourmet*), para avaliar a provável proporção de café conilon, e aos cafés arábica e conilon, de maneira a observar sua eficiência. Para as amostras 100 % conilon houve melhor acerto (estimativa média de 97 a 113 % de conilon). Para os cafés arábica, observou-se grande variabilidade nos resultados e menor concordância entre os modelos, obtendo-se desde valores negativos (-20 %) na estimativa a partir do teor de diterpenos, até 16 %, no modelo com compostos hidrossolúveis (Tabela 5).

Mesmo considerando a possibilidade de valores sub e superestimados e o erro em cada modelagem, é interessante constatar que os cafés *Gourmet*, que deveriam ser compostos somente pela espécie arábica (BRASIL, 2008), mostraram estimativa de baixas porcentagens de conilon em ambos os modelos (7 e 8 %) (Tabela 5). Para os cafés Tradicional, os dois modelos previram uma porcentagem média elevada (50 %) e acima do limite permitido pela legislação (30 % de conilon) (BRASIL 2008).

Dependendo da composição das amostras, os modelos mostraram-se mais ou menos concordantes. Para os cafés 23 e 27, que já haviam sido alocados próximos a espécie conilon no gráfico de ACP (Figura 1b), estimou-se as maiores

porcentagens de conilon em ambos os modelos (de 82 a 98 %). Estes dois produtos tiveram caveol baixo (0,19 e 0,10 g/100 g, respectivamente) e alta concentração de cafeína (1,79 e 2,02 g/100 g), mostrando efetivamente comportamento muito similar aos cafés conilon (Tabela 1) e afastado do perfil dos cafés arábica (Tabela 2). Por outro lado, os cafés 29, 30 e 31, alocados ao centro no gráfico de ACP (Figura 1b), apresentaram os menores valores no modelo de Dias (2005) (-15 a 11 % C) e valores elevados no modelo de Campanha (2008) (67 a 80 % C). Essa divergência ocorreu porque apresentaram baixos teores tanto de cafeína (1,05 a 1,19 g/100 g) quanto de caveol (0,13 a 0,27 g/100 g) (NICOLAU-SOUZA et al., 2009), não apresentando perfil típico nem de conilon, nem de arábica (Tabelas 1 e 2) e indicando a possibilidade de adição de um adulterante diferente de café conilon. Dessa forma, observou-se que modelos onde as variáveis hidro e lipossolúveis foram estudadas separadamente podem não ser eficientes para prever as porcentagens de conilon em amostras comerciais, onde além da mistura de cafés existe possibilidade de adição de outros adulterantes.

**Tabela 5** – Avaliação da porcentagem de café conilon (% C)<sup>1</sup> em cafés comerciais (Tradicional, *Gourmet*), arábica e conilon pelos modelos matemáticos propostos por Dias (2005) e Campanha (2008).

<b>Amostras</b>	<b>Tradicional</b>	<b>Gourmet</b>	<b>Arábica</b>	<b>Conilon</b>
<b>Modelos</b>				
<b>Dias (2005)<sup>2</sup></b>	49 ± 27 (-15 a 93)	8 ± 14 (-2 a 32)	16 ± 20 (-7 a 43)	113 ± 5 (109 a 119)
<b>Campanha (2008)<sup>3</sup></b>	50 ± 25 (-4 a 98)	7 ± 15 (-7 a 32)	-20 ± 22 (-47 a 5)	97 ± 3 (95 a 100)

<sup>1</sup> Média ± desvio padrão de 33 cafés (Tradicional), 5 (*Gourmet*), 5 (arábica) e 3 (conilon).

<sup>2</sup> Estimada segundo equação: % C = -209,30 + 3,94 H\* - 102,55 trigonelina + 59,39 cafeína

<sup>3</sup> Estimada segundo equação: % C = 73,8106 - 0,1638 caveol + 0,1092 cafestol

No presente estudo, trigonelina e 5-ACQ que apresentaram as maiores variabilidades tanto nas amostras comerciais (Tabela 3) como nas amostras puras de conilon e arábica (Tabelas 1 e 2) foram parâmetros com relevância na CP1, sendo possível relacioná-los à variação entre espécies, no entanto, podem também ser associados a outras possibilidades de alteração, tais como condições de torra e

presença de defeitos no grão. Assim, o maior potencial de discriminação entre as amostras foi verificado para os parâmetros menos sensíveis a torra (cafeína, caveol e cafestol).

Tendo em vista que entre as variáveis mais importantes na discriminação das espécies estão componentes tanto hidro (cafeína) quanto lipossolúveis (caveol e cafestol) e que os modelos citados anteriormente (CAMPANHA, 2008; DIAS, 2005) foram limitados na estimativa de % de conilon em cafés comerciais, provavelmente por utilizarem as variáveis hidro e lipossolúveis separadamente, propõe-se então o emprego de parâmetros combinados. O uso de relações entre essas variáveis lipo e hidrossolúveis (caveol/cafestol e cafeína/caveol), proposto pela primeira vez na literatura, permitiria observar as diferenças de composição de forma mais ampla.

Verificou-se que as faixas de concentração de 1,10 a 1,29 g/100 g para cafeína, de 0,66 a 0,93 g/100 g para caveol, e de 0,28 a 0,48 g/100 g para cafestol, caracterizaram um café representativo de arábica, com razões caveol/cafestol (cav/caf) e cafeína/caveol (cafeína/cav), variando de 1,73 a 3,40 e de 1,18 a 1,91, respectivamente (Tabela 2). Propõe-se, com base nestes dados e em informações de composição da literatura, que a razão cav/caf na faixa de 1,50 a 3,50 seja indicativa de café arábica e que valores inferiores a 1,00 indicariam conilon. Para a razão cafeína/cav, valores de 1,10 a 2,00 seriam indicativos de café arábica e superiores a 4,00 indicariam conilon. Assim, com a adição de café conilon ao produto tenderia a uma diminuição na razão caveol/cafestol e a um aumento na razão cafeína/caveol. Cabe ressaltar que, se além de conilon, houvesse a adição de outro adulterante (milho ou palha, por exemplo) ou mesmo presença de defeitos, a relação cafeína/caveol deveria diminuir, mas a relação entre caveol e cafestol se manteria, tendo em vista que diterpenos são resultantes apenas do café e, segundo Campanha (2008), não apresentam variação com defeitos.

Nos produtos comerciais, cav/caf variou de 0,27 a 1,82 (média de  $1,07 \pm 0,38$ ) enquanto cafeína/cav variou de 1,34 a 20,07 (média de  $4,19 \pm 3,29$ ), apresentando ampla variabilidade para ambas as razões (35 e 79 %, respectivamente) (Tabela 3). As amostras *Gourmet* situaram-se próximas aos valores associados ao café arábica nas duas razões, variando de 1,21 a 1,74 (cav/caf) e de 1,34 a 2,25 (cafeína/cav). Nas amostras Tradicional, 58 %

apresentaram razão cav/caf menor ou igual a 1,00, enquanto 55 % mostraram razão cafeína/cav maior ou igual a 4,00, indicando adição mais expressiva de conilon ao produto (Anexo 4).

Verificou-se que tanto as amostras 23 e 27 (cav/caf 0,54 e 0,27, e cafeína/cav 9,37 e 20,07, respectivamente), que já haviam sido bem descritas nos modelos (Tabela 5), quanto as amostras 29, 30 e 31 (cav/caf de 0,52 a 0,80, e cafeína/cav de 3,83 a 9,26), que não haviam se ajustado, podem ser associadas a conilon empregando-se as razões propostas (Anexo 4).

#### 4 CONCLUSÃO

A avaliação em conjunto utilizando-se Análise de Componentes Principais permitiu avaliar a relevância das variáveis de composição na identificação das espécies de café nos produtos comerciais. Os parâmetros ácido nicotínico, trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol apresentaram-se como bons discriminadores entre as amostras. Cafeína e os diterpenos foram considerados com maior potencial de diferenciação entre as espécies, em função da relativa estabilidade à temperatura, enquanto para os outros discriminadores estudados houve interação com processo de torra. No geral, maiores teores de cafeína e menores de caveol e cafestol foram relacionados à proporções de conilon mais elevadas no produto, constatando-se uma tendência de diminuição na razão caveol/caffestol e aumento na razão cafeína/caveol. Foram, assim, propostos esses dois novos parâmetros (razões caveol/caffestol e cafeína/caveol) como ferramentas para avaliação da adição de conilon em produtos comerciais.

#### REFERÊNCIAS

ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

ALVES, R. C.; CASAL, S.; ALVES, M. R.; OLIVEIRA, M. B. Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles. **Food Chemistry**, Oxford, v. 114, n. 1, p. 295-299, 2009.

ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T.; SCHOLZ, M. B. S. 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.

ALVES, S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para diferenciação de café torrado arábica (*Coffea arabica*) e conilon (*Coffea canephora*) e misturas**. 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

ALVES, S. T.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Desenvolvimento de metodologia espectrofotométrica para diferenciação de café torrado, *Coffea arabica* e *Coffea canephora*. In: ENCONTRO REGIONAL SUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 8., 2003, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2003. p. 343-348.

BICCHI, C. P.; BINELLO, A. E.; PELLEGRINO, G. M.; VIANNI, A. C. Characterization of green and roasted coffees through the chlorogenic acid fraction by HPLC-UV and principal component analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 43, n. 6, p. 1549-1555, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

BRASIL. Portaria nº 49, de 19 de março de 2008. Submete à consulta pública o Projeto de Instrução Normativa, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que aprovará o “Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade do Café Torrado em Grão e do Café Torrado e Moído”. **Diário Oficial da União**, Brasília, p. 6, 25 mar. 2008. Seção 1. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=18524>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

CAMPA, C.; BALLESTER, J. F.; DOULBEAU, S.; DUSSERT, S.; HAMON, S.; NAIROT, M. Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. **Food Chemistry**, Oxford, v. 88, n. 1, p. 39-43, 2004.

CAMPANHA, F. G. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) pela composição de diterpenos**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; ALVES, M. R.; FERREIRA, M. A. Discriminate analysis of roasted coffee varieties for trigonelline, nicotinic acid, and caffeine content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 8, p. 3420-3424, 2000.

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B.; FERREIRA, M. A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, Oxford, v. 68, n. 4, p. 481-485, 2000.

DAGLIA, M.; CUZZONI, M. T.; DECANO, C. Antibacterial activity of coffee: relationship between biological activity and chemical markers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 10, p. 2273-2277, 1994.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Métodos para análise de ácido clorogênico. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 586-592, 2004.

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

DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; POT, D.; FERREIRA, L. P.; BENASSI, M. T. Validação de metodologia cromatográfica para determinação de caveol e cafestol em café torrado e tecidos de *Coffea*. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 2007, Campinas. **Anais...** Campinas, 2007.

DIAS, R. C. E.; SCHOLZ, M. B. S.; BENASSI, M. T. Método para análise de diterpenos em café torrado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2., 2006, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2006. p. 99.

DIAS, R. C. E. **Discriminação de espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em diferentes graus de torra**. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa café**. Disponível em: <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/links.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2009.

FINEP – FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br>>. Acesso em 24 jan. 2009.

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

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BORGES, M. L.; VITORINO, M. D. Evolução da composição do extrato aquoso de café durante o processo de torrefação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. Especial Café, n. 2, p. 37-47, 2001.

GONZÁLEZ, A. G.; PABLOS, F.; MARTÍN, M. J.; LEÓN-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 1, p. 93-101, 2001.

KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. **Food Reviews International**, New York, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001.

KY, C. L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acid and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, Oxford, v. 75, n. 2, p. 223-230, 2001.

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

MAEZTU, L.; ANDREZA, S.; IBÁÑEZ, C.; PEÑA, M. P.; BELLO, J.; CID, C. Multivariate methods for characterization and classification of espresso coffees from different botanical varieties and types of roast by foam, taste, and mouthfeel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 10, p. 4743-4747, 2001.

MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 6, p. 1259-1264, 1998.

MENDONÇA, J. C. F.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, M. Chemical characterization of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, Oxford, v. 111, n. 2, p. 490-497, 2008.

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

NICOLAU-SOUZA, R. M.; CANUTO, G. A. B.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T. Teores de compostos bioativos em cafés torrados e moídos comerciais. **Química Nova**, 2009 (a ser enviado).

PARANÁ. Lei nº 13.519, de 8 de abril de 2002. Estabelece obrigatoriedade de informação, nos rótulos de embalagens de café comercializado no Paraná, da porcentagem de cada espécie vegetal de que se compõe o produto. **Diário Oficial do Estado nº 6205**, Curitiba, 09 abr. 2002. Disponível em: <<http://www.casacivil.pr.gov.br>>. Acesso em: 10 jan. 2009.

PERRONE, D.; FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; DE PAULIS, T.; MARTIN, P. R. Comprehensive analysis of major and minor chlorogenic acids and lactones in economically relevant Brazilian coffee cultivars. **Food Chemistry**, Oxford, v. 106, n. 2, p. 859-867, 2008.

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, n. 2, p. 266-276, 2007.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I. R.; RAO, L. J. M. Physicochemical characteristics of green coffee: comparison of graded and defective beans. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n. 5, p. S333-S337, 2007.

RUBAYIZA, A. B.; MEURENS, M. Chemical discrimination of arabica and robusta coffees by fourier transform raman spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 12, p. 4654-4659, 2005.

SÃO PAULO. Resolução SAA (Secretaria de Agricultura e Abastecimento) nº 28, de 1 de junho de 2007. Define norma técnica para fixação de identidade e qualidade de café torrado em grão e café torrado moído. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, v. 117, n. 105, p. 27, 5 jun. 2007. Seção 1. Disponível em: <[http://www.abic.com.br/serv\\_legislacao.html](http://www.abic.com.br/serv_legislacao.html)>. Acesso em: 10 jan. 2009.

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

SPEER, K.; TEWIS, R.; MONTAG, A. 16-o-methylcafestol a quality indicator for coffee. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC COLLOQUIUM ON COFFEE (ASIC), 14., 1991, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco, 1991. p. 237-244.

STATSOFT. **STATISTICA for Windows**: computer program manual. Versão 7.1. Tulsa: Software Inc., 2006.

TRUGO, L. C.; MACRAE, R. A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. **Food Chemistry**, Oxford, v. 15, n. 3, p. 219-227, 1984.

VASCONCELOS, A. L. S.; FRANÇA, A. S.; GLÓRIA, M. B. A.; MENDONÇA, J. C. F. A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, Oxford, v. 101, n. 1, p. 26-32, 2007.

---

## CONCLUSÃO GERAL

---

Foi possível caracterizar e discriminar cafés torrados e moídos comerciais pela composição de substâncias bioativas e potencialmente diferenciadoras das espécies arábica e conilon, sendo a diversidade de comportamento atribuída a diferenças nos processos e matéria-prima empregados.

Apesar da heterogeneidade na composição, observou-se nos cafés de mercado similaridade no grau de torra, indicando que no geral emprega-se torra de média a escura, menos diferenciada do que o esperado pelas declarações dos fabricantes na embalagem.

Cafés *Gourmet* caracterizaram-se pelas altas concentrações de diterpenos, trigonelina e 5-ACQ e baixos teores de cafeína, indicando maior probabilidade de presença da espécie arábica pura. Os cafés Tradicional apresentaram comportamento diversificado e composição intermediária entre conilon e arábica, indicando presença de café conilon no produto. Teores altos de cafeína e baixos de caveol e cafestol foram associados a aumento na proporção de conilon.

O maior potencial de discriminação entre as espécies foi atribuído aos parâmetros termoestáveis (cafeína, caveol e cafestol) e a inédita proposta de emprego das relações caveol/caffestol e cafeína/caveol mostrou-se eficiente e com potencial para ser utilizada como teste presuntivo na identificação da adição de café conilon na formulação de *blends* comerciais.

---

## SUGESTÃO DE ESTUDOS FUTUROS

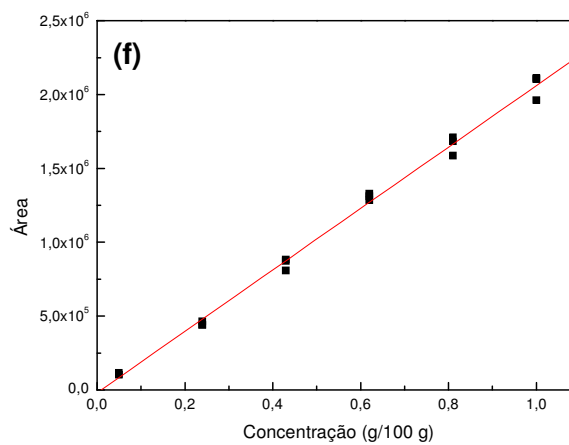
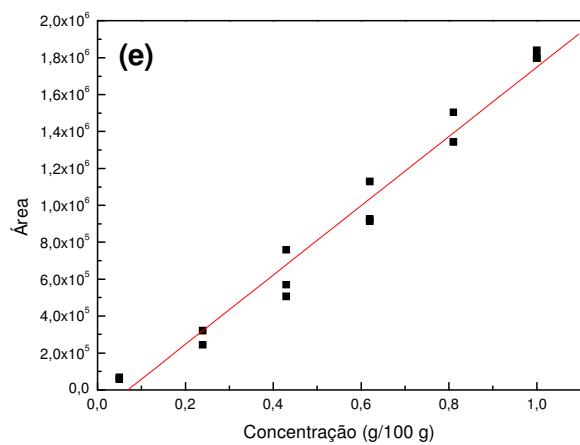
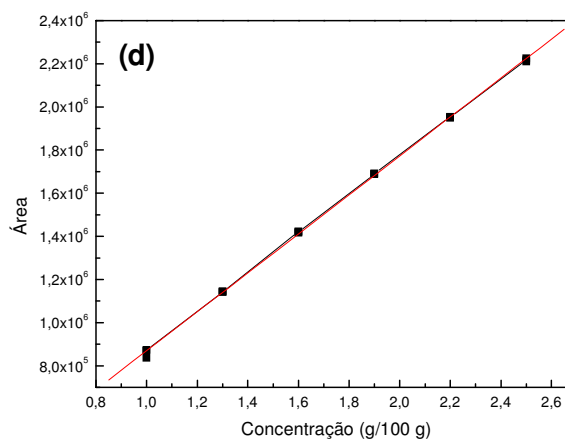
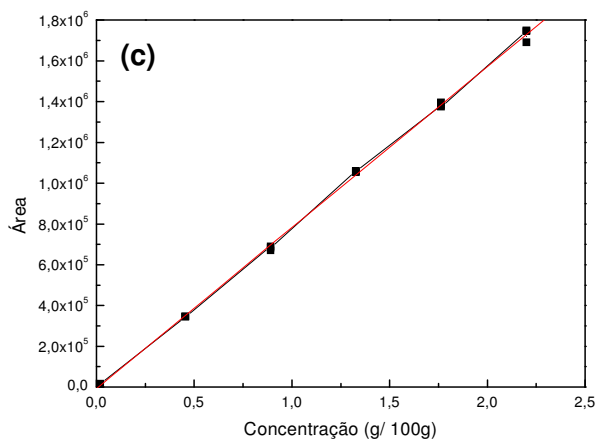
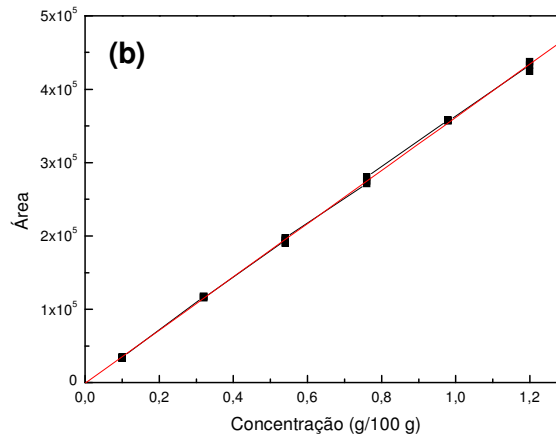
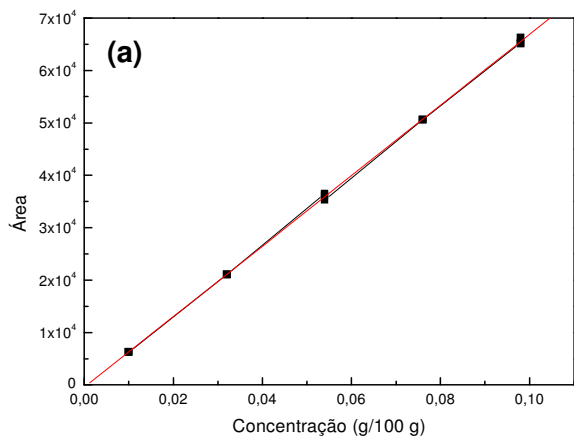
---

Tendo em vista que, na literatura, existe escassez de dados sobre a composição de cafés torrados e moídos comerciais e, ainda, limitam-se a algumas classes de compostos em poucas amostras, o presente estudo estabeleceu o comportamento de uma gama de variáveis em um número extenso de amostras comerciais. No entanto, para afirmar com precisão a porcentagem de conilon adicionado em cada *blend* seria necessário um banco de dados muito amplo, cobrindo um maior número de variedades nacionais dos cafés arábica e conilon, permitindo a criação de um modelo matemático abrangente e com capacidade preditiva adequada, o que caracteriza uma alternativa de estudo futuro.

## **ANEXOS**

**ANEXO 1**  
**CURVAS ANALÍTICAS DE CALIBRAÇÃO PARA ÁCIDO NICOTÍNICO**  
**(A), TRIGONELINA (B), 5-ACQ (C), CAFEÍNA (D), CAVEOL (E) E**  
**CAFESTOL (F)**

**ANEXO 1 – Curvas analíticas de calibração para ácido nicotínico (a), trigonelina (b), 5-ACQ (c), cafeína (d), caveol (e) e cafestol (f).**



**ANEXO 2**  
**PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR DAS CURVAS**  
**ANALÍTICAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS ANALISADOS**

**ANEXO 2** – Parâmetros da regressão linear das curvas analíticas de calibração dos compostos analisados.

<b>Composto</b>	<b>Equação*</b>	<b>R<sup>2**</sup></b>
Ácido Nicotínico	$y = 673,07 x - 433,95$	0,9998
Trigonelina	$y = 362,41 x - 718,68$	0,9993
5-ACQ	$y = 789,74 x - 8053,7$	0,9993
Cafeína	$y = 903,01 x - 33039$	0,9995
Caveol	$y = 0,00051991 x + 79,5875$	0,9887
Cafestol	$y = 0,000477975 x + 12,3132$	0,9977

\*y: concentração do composto (g/100 g de amostra); x: área do pico cromatográfico.

\*\*R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; p<0,0001; n = 18 (6 concentrações em triplicata) para trigonelina, 5-ACQ, cafeína, caveol e cafestol e n = 15 (5 concentrações em triplicata) para ácido nicotínico.

**ANEXO 3**  
**DADOS ESTIMADOS DE PERDA DE PESO (% PP)\* PARA CAFÉS**  
**COMERCIAIS (1 A 38), ARÁBICA (A1 A A5) E CONILON (C1 A C3)**

**ANEXO 3** – Dados estimados de perda de peso (% PP)\* para cafés comerciais (1 a 38), arábica (A1 a A5) e conilon (C1 a C3).

Amostra		% PP
Numeração	Código**	
1	AEF	16,40
2	BP	15,45
3	BG	16,79
4	CT	17,71
5	CG	12,41
6	DT	15,11
7	DEF	16,82
8	DA	14,95
9	DEX	16,12
10	ET	17,58
11	EF	17,33
12	EEF	17,00
13	FT	18,40
14	FEF	17,38
15	FG	14,29
16	GT	18,18
17	HT	16,77
18	HEF	17,02
19	HP	16,33
20	IEF	14,23
21	IG	13,11
22	JEF	15,25
23	KT	18,19
24	LT	15,66
25	MT	15,83
26	NF	13,90
27	OEF	16,10
28	PF	16,69
29	QT	13,40
30	QEF	14,87
31	REF	15,01
32	SEF	16,66
33	SEF clas	14,35
34	TF	14,41
35	UG	17,57
36	VT	15,87
37	VEF	17,56
38	WES	14,04
	A1	17,43
	A2	19,20
	A3	13,52
	A4	16,18
	A5	15,26
	C1	17,88
	C2	20,60
	C3	16,95

\*Segundo equação: % PP = 26,81 - 12,12 SOMA (ácido nicotínico + trigonelina) + 4,26 RAZÃO (5-ACQ/cafeína) - 0,13 L\* - 0,06 H\* (DIAS, 2005).

\*\*Codificação aplicada em NICOLAU-SOUZA et al., 2009.

**ANEXO 4**  
**RAZÕES CAVEOL/CAFESTOL E CAFEÍNA/CAVEOL PARA AS**  
**AMOSTRAS COMERCIAIS.**

**ANEXO 4 – Razões caveol/cafestol e cafeína/caveol para as amostras comerciais.**

<b>Amostra</b>	<b>Razão caveol/cafestol</b>	<b>Razão cafeína/caveol</b>
1	0,79	5,89
2	1,12	2,73
3	1,58	1,34
4	1,82	1,48
5	1,65	1,52
6	0,87	4,04
7	0,80	4,69
8	1,22	1,62
9	0,72	4,47
10	0,88	3,98
11	1,03	3,43
12	0,97	3,88
13	0,79	5,76
14	0,88	5,05
15	1,21	2,25
16	1,63	1,64
17	1,06	3,86
18	1,09	3,29
19	1,18	2,81
20	1,11	2,94
21	1,60	1,74
22	0,91	3,61
23	0,54	9,37
24	1,03	3,21
25	0,66	6,62
26	1,01	3,52
27	0,27	20,07
28	0,93	4,66
29	0,69	6,10
30	0,80	3,83
31	0,52	9,26
32	1,58	1,63
33	1,67	1,62
34	1,48	2,15
35	1,74	1,60
36	1,01	4,38
37	0,93	4,74
38	0,90	4,26