

Artigo

Discriminação de Café Arábica e Conilon Utilizando Propriedades Físico-Químicas Aliadas à Quimiometria

Agnoletti, B. Z.;* Oliveira, E. C. da S.; Pinheiro, P. F.; Saraiva, S. H.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 785-805. Data de publicação na Web: 21 de junho de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Discrimination of Arabica and Conilon Coffee from Physicochemical Properties Allied to Chemometrics

Abstract: Brazil is the largest producer, exporter and the second largest consumer of coffee in the world. The two most economically valuable species are *Coffea arabica* and *Coffea canephora*, which differ in their physical, chemical and, consequently, market value, quality and consumer acceptance. The objective of the present study was to differentiate arabica and conilon coffee species from the physicochemical properties of moisture, pH, titratable total acidity, soluble solids, total sugars, reducing and non-reducing sugars, total phenolics, chlorogenic acid, caffeine and trigonelline using Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA). The study of the physicochemical analyzes of both species allows a greater knowledge of the constituents that discriminate them, being able to help in the identification of compounds capable of influencing the quality of the beverage, enhancing what each species has to offer the best in the elaboration of coffee blends arabica and conilon, besides the quantification of compounds that, because they are distinct in arabica coffee and conilon, can also be used in the identification of frauds. The model obtained by the PLS-DA showed a good separation between classes, that is, it effectively classified the arabica and conilon coffee samples, resulting in obtaining values of accuracy and accuracy of the model above 90 %. The variables that had the greatest weight, according to PLS-DA, in the discrimination of coffee species were pH, acidity, total phenolic compounds and caffeine.

Keywords: Arabica; conilon; physico-chemical analyzes; PLS-DA.

Resumo

O Brasil é o maior produtor, exportador e o segundo maior consumidor mundial de café. As duas espécies de maior importância econômica são a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*, que se diferenciam quanto a composição física, química e, conseqüentemente, ao valor de mercado, à qualidade e aceitação pelo consumidor. O objetivo do presente estudo foi diferenciar as espécies de café arábica e conilon a partir das propriedades físico-químicas de umidade, pH, acidez total titulável, sólidos solúveis, açúcares totais, redutores e não redutores, fenólicos totais, ácido clorogênico, cafeína e trigonelina utilizando análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). O estudo das análises físico-químicas de ambas espécies possibilita um maior conhecimento dos constituintes que as discriminam, podendo auxiliar na identificação de compostos capazes de influenciar na qualidade da bebida, potencializando o que cada espécie tem a oferecer de melhor na elaboração de *blends*, além da quantificação de compostos que, por serem distintos no café arábica e conilon, podem ser usados para identificação de fraudes. O modelo obtido pela PLS-DA apresentou uma boa separação entre as classes, ou seja, classificou de forma efetiva as amostras de café arábica e conilon, resultando na obtenção de valores de taxa de acerto e exatidão do modelo acima de 90 %. As variáveis que tiveram maior peso, segundo a PLS-DA, na discriminação das espécies de café foram pH, acidez, compostos fenólicos totais e cafeína.

Palavras-chave: Arábica; conilon; análises físico-químicas; PLS-DA.

* Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Piúma, CEP 29285-000, Piúma-ES, Brasil.

✉ bazagnoletti@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20190057](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190057)

Discriminação de Café Arábica e Conilon Utilizando Propriedades Físico-Químicas Aliadas à Quimiometria

Bárbara Z. Agnoletti,^{a,*} Emanuele Catarina da S. Oliveira,^b Patrícia F. Pinheiro,^c Sérgio H. Saraiva^d

^a Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Piúma, CEP 29285-000, Piúma-ES, Brasil.

^b Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Venda Nova do Imigrante, CEP 29375-000, Venda Nova do Imigrante-ES, Brasil.

^c Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química e Física, Campus Alegre, CEP 29500-000, Alegre-ES, Brasil.

^d Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia de Alimentos, Campus Alegre, CEP 29500-000, Alegre-ES, Brasil.

* bazagnoletti@gmail.com

Recebido em 4 de setembro de 2018. Aceito para publicação em 16 de maio de 2019

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Preparação das amostras

2.2. Análises físico-químicas

2.3. Análise quimiométrica

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises físico-químicas

3.2. Análise quimiométrica

4. Conclusão

1. Introdução

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café, com 51 milhões de sacas colhidas e um total de 31 milhões de sacas exportadas em 2017. Além disso, o elevado consumo interno, acima de 20 milhões de sacas em 2017, classifica o Brasil como segundo maior consumidor mundial de café.¹⁻³

O café pertence ao gênero *Coffea* e possui duas espécies de maior importância econômica, a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*,¹ popularmente conhecidas como café arábica e café conilon, respectivamente. As diferenças entre estas espécies vão desde o número de cromossomos (44 e 22, respectivamente), tempo da florada e formação do fruto (7-9 e 10-11 meses, respectivamente), tamanho, forma, quanto ao preço, até características do produto final,

qualidade e aceitação pelo consumidor^{4,5} (Figura 1).



Figura 1. Café arábica (lado esquerdo) e conilon (lado direito) cru

Os vários constituintes químicos do café o caracterizam como um alimento complexo. Existem diferentes compostos presentes no grão cru, que após a torra serão responsáveis pelas características de sabor e aroma detectadas na bebida.^{6,7} No caso do café conilon ou da variedade robusta, a bebida apresenta amargor e sabor amadeirado, de baixa acidez e mais encorpada, enquanto o café arábica produz bebida mais aromática, de acidez mais perceptível e menos encorpada, além de possuir valor comercial mais elevado.^{8,9} Normalmente, faz-se a mistura (*blend*) entre os cafés conilon e arábica, com o objetivo de aproveitar o potencial sensorial de cada café, combinando-os de tal forma que enriqueçam sensorialmente os sabores e aromas do produto final.¹⁰

O padrão de qualidade do produto gera alta competitividade no mercado cafeeiro⁶ e, portanto, é importante a adoção de maiores investimentos e estudos sobre os fatores que afetam as características físico-químicas, sensoriais e, conseqüentemente, a qualidade

final do café, visando atender aos diversos mercados.^{11,12}

Atualmente no Brasil, a qualidade do café é avaliada por tipos ou defeitos (peneira, defeitos, aspecto, cor) e pela classificação da bebida com base na análise sensorial.¹² Os métodos internacionalmente aceitos de avaliação sensorial buscam descrever os atributos relacionados com a qualidade da bebida¹⁴ a partir de uma escala de notas, utilizando fichas de avaliação e condições de análises padronizadas por protocolos de degustação, tais como os elaborados pela Associação Americana de Cafés especiais (SCAA– *Specialty Coffee Association of America*) e pelo Instituto de Qualidade do Café (CQI - *Coffee Quality Institute*), para café arábica e conilon, respectivamente.^{15,16}

A avaliação sensorial tem grande aplicação no processo de aferição da qualidade de alimentos.¹⁷ No entanto, sua resposta é decorrente de apreciações e julgamentos realizados por pessoas e, por isso, resulta em uma classificação subjetiva de qualidade.^{13,18} Em vista disso, as análises físico-químicas

representam um recurso complementar a essa avaliação, assegurando confiabilidade aos resultados,¹² uma vez que os constituintes específicos de cada espécie podem estar diretamente relacionados aos atributos presentes na bebida, possibilitando a escolha de características peculiares de determinada espécie para elaboração de *blends*, além da quantificação de compostos que, por serem distintos no café arábica e conilon, podem ser usados, também, na identificação de fraudes.

As espécies de *C. arábica* L. e *C. canephora* apresentam diferenças significativas em relação aos teores de: trigonelina, sacarose, cafeína e ácidos clorogênicos. Em relação aos teores de cafeína, *C. canéfora* (2,2 %) apresenta quase o dobro do encontrado para *C. arabica* L. (1,2 %), assim como os valores encontrados de ácidos clorogênicos totais são maiores para *C. canephora*. Quanto aos teores de açúcares, a sacarose é encontrada em dobro em *C. arábica* em relação ao *C. canephora*, sendo o teor de trigonelina maior para *C. arabica*.¹⁴

A fim de determinar parâmetros de discriminação entre amostras de café cru das espécies *C. arabica* e *C. canephora* Bicho et al.,¹⁹ analisaram os parâmetros químicos de pH, sólidos solúveis, cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos totais e diferentes isômeros deste ácido. Dias e Benassi,²⁰ estudaram a eficiência da cafeína, ácido clorogênico, trigonelina e ácido nicotínico para discriminação de espécies em café torrado em diferentes graus.

Devido ao grande número de análises que podem ser realizadas para identificar os parâmetros que discriminam as espécies de café, faz-se necessário sumarizar grandes grupos de dados gerados a partir dos resultados obtidos de cada análise, reduzindo sua dimensionalidade e permitindo interpretações conjuntas das variáveis envolvidas no estudo.¹² Logo, as técnicas quimiométricas são coerentes com tais perspectivas, sendo amplamente empregadas para análise de grandes quantidades de dados em diferentes áreas e, inclusive na análise de alimentos.²¹

A quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada, a fim de extrair o máximo de informações a partir da análise de dados experimentais.^{22,23} As técnicas quimiométricas podem ser divididas em três grupos principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada.²⁴

Na área de calibração multivariada, uma ferramenta muito utilizada na discriminação de amostras é a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (*PLS-DA – Partial Least Squares Discriminant Analysis*), capaz de reconhecer diferenças entre grupos conhecidos.^{25,26} O PLS-DA maximiza a separação entre classes pré-definidas, ou seja, calcula a probabilidade de cada amostra pertencer a uma determinada classe.²⁷

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi diferenciar as espécies de café arábica e conilon a partir das propriedades físico-químicas utilizando análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). A relevância do presente estudo para o setor cafeeiro está relacionada à geração de renda para o produtor rural, que de posse do conhecimento dos constituintes de sua matéria-prima, poderá modificar processos ao longo da produção, colheita e transformação a fim de obter um produto de qualidade. Além disso, o uso de análises físico-químicas no estudo de cafés premiados em concursos possibilita a descoberta e quantificação de compostos relacionados à qualidade destes cafés. Ademais, o trabalho faz uso de recursos simples para realização de análises comumente presentes nos laboratórios, tendo em vista que nem sempre há disponibilidade de equipamentos mais modernos.

2. Metodologia

2.1. Preparação das amostras

A matéria-prima utilizada neste estudo foi o café beneficiado, com um total de 30 amostras, das quais 18 de café arábica e 12 de café conilon. As amostras foram gentilmente cedidas por diferentes cooperativas e comércios de café dos Estados do Espírito Santo e Minas Gerais.

Para realização do experimento, parte dos grãos beneficiados foi separada e a outra parte foi torrada em torradores de café para laboratório da marca Pinhalense. Existem dois protocolos internacionalmente reconhecidos que estabelecem os procedimentos de torra, preparo e degustação de amostras de café arábica e conilon ou variedade robusta. Para café arábica utiliza-se o protocolo da Associação Americana de Cafés Especiais, em que o ponto de torra deve se situar entre as cores determinadas pelos discos #55 da escala

Agtron, no caso do grão, e de #65, se moído. O tempo da torra deve ocorrer entre 8 e 12 minutos, respeitando-se as características da origem.¹⁵

Em relação às amostras de café conilon, utiliza-se o protocolo de degustação de Robustas Finos, elaborado pelo Instituto de Qualidade do Café. A cor da torra deve ser de média a médio-escura, pois essa espécie possui grãos mais densos que a maioria dos de arábica, além de mais resistentes ao calor. O tempo de torra deve ser de no mínimo 9 e de no máximo 14 minutos, apresentando coloração de torra de aproximadamente #45 da escala Agtron, no caso do grão, e de #75, se moído, conforme estabelecidos pelo protocolo.¹⁶

Na Figura 2 são apresentados diferentes pontos de torra para café arábica e conilon, variando entre clara, média e escura. Cafés de torra clara são classificados pela coloração indicada de #75 a #95 pontos na escala Agtron, torra média de #55 a #65 e torra escura de #25 a #45.



Figura 2. Pontos de torra em cafés arábica e conilon

Após a torra, tanto os grãos crus como os torrados foram moídos (o grão cru em moinho elétrico de facas da marca Solab e o grão torrado em moinho elétrico de discos da marca Botine) em granulometria fina (20 mesh), embalados separadamente em embalagens de polietileno-alumínio, selados e armazenados à -18 °C até o momento da realização das análises físico-químicas. Ao todo foram realizadas 11 análises físico-químicas nas amostras moídas de café arábica e conilon, cru e torrado, como descritas a seguir.

2.2. Análises físico-químicas

A determinação da umidade dos grãos foi realizada pelo método de secagem direta em estufa preconizado pelo Instituto Adolfo Lutz.²⁸ Uma quantidade de 10 g de café moído foi submetida à secagem em estufa a 105 °C até peso constante. O resultado foi expresso em porcentagem de umidade ($m\ m^{-1}$).

O teor de sólidos solúveis em água foi determinado de acordo com os procedimentos estabelecidos pelo Instituto Adolfo Lutz.²⁹ Foram diluídos 1,00 g da amostra em 8,00 mL de água destilada quente. A mistura foi aquecida até ebulição. A água quente foi repostada à medida que ocorria evaporação. Após 20 minutos de aquecimento, a mistura foi filtrada à vácuo, lavando com 32,00 mL de água quente. O papel de filtro usado na filtração contendo os sólidos insolúveis foi seco em estufa a 105 °C até peso constante. O teor de sólidos solúveis em água foi determinado pela diferença entre a massa total do café e a massa dos sólidos insolúveis previamente calculadas. Os resultados foram expressos em porcentagem em base seca.

Para análise de pH foram pesadas 5 g de café moído e adicionados 50 mL de água destilada, agitando-se por 40 minutos em agitador magnético. Em seguida, foi realizada a leitura em potenciômetro à temperatura ambiente. A acidez titulável total foi realizada

a partir do mesmo extrato da análise de pH com auxílio do potenciômetro. Foram adicionadas, no extrato de 50 mL, de 2 a 3 gotas de fenolftaleína e foi feita uma titulação com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até pH 8,2 (ponto de viragem da fenolftaleína), sob temperatura ambiente. Os resultados foram expressos em mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 100g de amostra.³⁰

Os teores de açúcares totais e redutores foram extraídos pelo método de Lane-Enyon, citado pela AOAC³⁰ e determinados pela técnica Somogy, adaptada por Nelson.³¹ A extração foi feita a partir da diluição de 2 g de café em 50 mL de água destilada, submetida à agitação por 2 horas a temperatura ambiente, filtrada e seu volume aferido em balão volumétrico de 50 mL. A partir desse extrato procedeu-se com a hidrólise ácida da sacarose para determinação de açúcares totais: foram transferidos 5 mL do extrato para erlenmayer de 125 mL, adicionado 0,5 mL de HCl concentrado e 20 mL de água. A mistura foi homogeneizada e levada ao banho maria (100 °C) durante 15 minutos. Após resfriada a solução foi neutralizada com 1,5 mL de carbonato de sódio (25 %). Logo após, o volume foi completado em balão de 50 mL.

Seguindo a análise, as amostras foram desproteinizadas: 3 mL de cada extrato (extrato inicial para determinação de redutores e extrato hidrolisado para determinação de totais) foram transferidos para tubo de ensaio separados e adicionados em cada um 1,2 mL de hidróxido de bário 0,3 N e 1,2 mL de sulfato de zinco a 5 %. As soluções foram homogeneizadas e submetidas à filtração simples. O volume dos filtrados recolhidos em cada tubo foram completados em balões volumétricos de 25 mL.

Para determinação foram transferidos para tubo de ensaio uma alíquota de 2 mL da solução desproteinizada de açúcares redutores e, para outro tubo, 3 mL da solução desproteinizada de açúcares totais. Nos tubos foram adicionados 1 mL de Reativo C, agitados e submetidos ao banho maria (100 °C) por 20 minutos. Após os tubos serem resfriados, foram adicionados 1 mL do reagente

arsenomolibdico e o volume completado em balão de 10 mL. Por fim, realizou-se a medição das soluções obtidas em espectrofotômetro de bancada do fabricante Bel Photonics, modelo SP – 2000 UV a 510 nm. Uma curva analítica com concentrações conhecidas de glicose (2, 4, 6, 8, 10, 12 μmL^{-1}) foi usada para quantificar o teor de açúcares totais e redutores nas amostras. Os açúcares não redutores foram encontrados pela diferença entre os açúcares totais e redutores. Os resultados foram expressos em porcentagem em base seca.

Os compostos fenólicos totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu, com base no trabalho de Morais *et al.*³² A extração foi feita com água quente durante um minuto sob aquecimento (2 g/10 mL). Do extrato obtido, foram recolhidos 0,1 mL e diluídos até o volume de 50 mL. Desta solução, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL e transferiu-se para tubo de ensaio. Posteriormente foram adicionadas 2,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu a 10 % e 2 mL de carbonato de sódio a 7,5 %. A mistura foi mantida em banho de água a uma temperatura de 50 °C por 5 minutos. Após a amostra ter esfriado, realizou-se a medição da absorbância a 760 nm em espectrofotômetro de bancada do fabricante Bel Photonics, modelo SP – 2000 UV. Juntamente com essas medidas, fez-se a preparação de uma curva analítica, preparada com soluções conhecidas de ácido gálico (10, 20, 30, 40 e 50 μmL^{-1}). O resultado foi expresso em g de equivalente de ácido gálico por 100 g de amostra de café em base seca.

Para determinação simultânea de ácido clorogênico, cafeína e trigonelina empregou-se a técnica de separação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), tomando como base as condições de análise descritas por Abrahão *et al.*³³ A extração foi feita com diluição da amostra em 0,5 g/100 mL de água Mili-Q a 80 °C, sob agitação magnética por 15 minutos. Após esse tempo, procedeu-se uma filtração simples, o filtrado foi coletado em balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, após resfriar a temperatura ambiente, foi realizada uma filtração usando uma seringa

contendo um filtro com membrana de 0,45 μm e os extratos aquosos de café foram colocados em vials de 1 mL.

Para análise do extrato, utilizou-se cromatógrafo da marca Shimadzu (modelo Prominence), coluna de fase reversa C-18 Slim-pack VP-ODS Shimadzu (250 mm de comprimento x 4,6 mm de diâmetro) e tamanho de partículas de 5 μm . O sistema é acoplado a um detector espectrofotométrico UV/visível Shimadzu (modelo SPD-20A), conectado por interface (CBM-20A) a um microcomputador para processamento de dados. As condições de análise utilizadas foram: fluxo de 1 mL min^{-1} ; eluição em modo isocrático com fase móvel contendo metanol, água e ácido acético (20:80:1); temperatura da coluna 40 °C e comprimento de onda de 272 nm.

O método de padrão externo foi utilizado na quantificação simultânea dos teores de ácido clorogênico, trigonelina e cafeína nas amostras de cafés. Para isso, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas dos padrões dessas substâncias, adquiridos da Sigma Aldrich, que foram analisadas nas condições supracitadas. Através das áreas dos picos de cada amostra nos cromatogramas e concentrações conhecidas foram obtidas as retas de calibração com $R^2 > 0,99$; as equações foram usadas nos cálculos, por meio das áreas desses constituintes obtidas dos cromatogramas das análises dos extratos dos cafés.

As soluções do ácido clorogênico (ácido 5-cafeoilquínico) utilizadas na obtenção da reta de calibração foram preparadas nas concentrações de 25, 50, 100, 150 e 300 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ppm), as soluções de trigonelina (cloridrato de 1-metilpiridínio-3-carboxilato) foram preparadas a 12,5; 25; 50; 100; 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e as soluções do padrão de cafeína (1,2,7-trimetilxantina) foram utilizadas nas concentrações de 40, 60, 80, 100 e 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.3. Análise quimiométrica

Todas amostras de cafés (cru e torrada) foram submetidas à análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) para identificar os parâmetros físico-químicos de maior importância na discriminação entre as espécies, sendo utilizadas 36 amostras de café arábica e 24 de café conilon. Inicialmente à construção do modelo PLS-DA, foi feita a seleção de amostras dividindo-as entre os conjuntos de treinamento e previsão. Aproximadamente 70 % das amostras de cada classe (25 de café arábica e 17 de conilon) foram previamente selecionadas para o conjunto de treinamento, enquanto que os 30 % (11 de café arábica e 7 de conilon) restantes foram utilizadas para o conjunto de previsão na validação externa, garantindo representatividade de cada classe. As amostras de treinamento foram utilizadas para construir os modelos de classificação PLS-DA, enquanto as amostras de previsão foram usadas posteriormente para avaliar a capacidade preditiva do modelo construído.

O método de validação interna *k-fold*, com as amostras retiradas de forma ordenada (*venetian blinds*) divide um conjunto de dados em *k* subconjuntos com tamanho aproximadamente igual, e cada subconjunto é, por sua vez, usado para validar o modelo induzido a partir de outros subconjuntos de *k*-1 por um algoritmo de classificação. Os resultados da validação dos *k* subconjuntos são agregados para estimar a precisão real de predição da classificação na população correspondente ao conjunto de dados.^{34,35}

A análise discriminante por mínimo quadrados parciais (PLS-DA – Partial Least Squares Discriminant Analysis) é um método de regressão combinado com uma técnica de classificação.²⁵ Ao contrário dos métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados (PCA), o PLS-DA maximiza a separação entre classes pré-definidas, em vez de explicar as variações dentro de um conjunto de dados, ou seja, o PLS-DA calcula a probabilidade de cada amostra pertencer a

uma determinada classe.²⁷ Em relação ao PCA, o modelo PLS-DA é preferível para discriminação de amostras, visto que o segundo possui a capacidade de fornecer uma classificação mais precisa do que o primeiro, do qual só identifica diferenças bruscas de direção não distinguindo a variabilidade detalhada entre as classes.^{36,37}

O software Matlab versão 7 e Microsoft Excel versão 2013 foram as ferramentas utilizadas para realização da análise quimiométrica.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises físico-químicas

Os resultados obtidos para os 11 parâmetros físico-químicos avaliados em 60 amostras de cafés, divididas em: 18 amostras de café arábica cru, 18 amostras de café arábica torrado, 12 amostras de café conilon cru, 12 amostras de café conilon torrado; são apresentados na Tabela 1.

A avaliação dos parâmetros físico-químicos em café, cru e torrado, proporciona maior conhecimento sobre a variabilidade dos constituintes característicos de cada espécie, arábica e conilon, responsáveis pelos aspectos sensoriais detectados na bebida. A qualidade do café é determinada pelo sabor e aroma formados durante a torrefação, a partir de compostos químicos presentes no grão cru.³⁸ Durante a torra ocorre a degradação, formação ou liberação de inúmeros compostos químicos através de reações de Maillard, degradação de Strecker, quebra de aminoácidos, degradação de trigonelina, ácido quínico, pigmentos, lipídios e interação entre produtos intermediários, que serão responsáveis pelo desenvolvimento característico de aroma, sabor e cor deste produto.³⁹

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos determinados em amostras de café arábica e conilon, cru e torrado

| Espécie | Amostra | Processamento | pH | ATT | U | SST | FT | AT | AR | ANR | 5-ACQ | Caf | Trig |
|---------|---------|---------------|--------|--------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Arábica | 903 | Cru | 6,14 | 99,44 | 9,48 | 25,73 | 3,98 | 7,28 | 0,39 | 6,89 | 3,10 | 1,09 | 1,03 |
| | | Torrado | 5,43 | 273,33 | 2,24 | 23,61 | 3,65 | 0,58 | 0,16 | 0,42 | 0,98 | 1,37 | 0,95 |
| | 304 | Cru | 6,05 | 106,52 | 10,16 | 26,28 | 3,16 | 6,97 | 0,13 | 6,84 | 4,53 | 1,53 | 1,16 |
| | | Torrado | 5,47 | 231,80 | 2,46 | 19,05 | 2,97 | 0,28 | 0,25 | 0,03 | 1,03 | 1,58 | 0,91 |
| | 745 | Cru | 6,06 | 103,61 | 10,13 | 24,59 | 3,71 | 6,86 | 0,09 | 6,77 | 4,93 | 1,34 | 1,16 |
| | | Torrado | 5,24 | 248,55 | 2,47 | 20,55 | 3,15 | 0,52 | 0,13 | 0,39 | 1,29 | 1,33 | 0,94 |
| | 438 | Cru | 6,07 | 103,53 | 9,22 | 25,58 | 3,49 | 7,35 | 0,10 | 7,25 | 3,91 | 1,29 | 1,24 |
| | | Torrado | 5,26 | 301,07 | 2,82 | 22,77 | 3,59 | 0,53 | 0,26 | 0,28 | 1,38 | 1,41 | 1,22 |
| | 529 | Cru | 6,07 | 101,70 | 9,85 | 25,61 | 4,01 | 8,24 | 0,16 | 8,08 | 4,59 | 1,25 | 1,23 |
| | | Torrado | 5,26 | 285,11 | 2,31 | 20,77 | 3,79 | 0,32 | 0,28 | 0,04 | 1,48 | 1,31 | 1,18 |
| | 914 | Cru | 6,06 | 94,70 | 10,99 | 26,72 | 4,32 | 5,79 | 0,15 | 5,64 | 4,42 | 1,41 | 1,20 |
| | | Torrado | 5,56 | 244,39 | 2,39 | 20,36 | 3,80 | 0,46 | 0,27 | 0,20 | 1,08 | 1,47 | 0,88 |
| | 702 | Cru | 6,08 | 95,37 | 10,43 | 25,35 | 5,42 | 5,03 | 0,07 | 4,96 | 4,32 | 1,32 | 1,22 |
| | | Torrado | 5,45 | 230,96 | 2,51 | 19,27 | 4,41 | 0,19 | 0,13 | 0,07 | 1,06 | 1,13 | 0,89 |
| | 328 | Cru | 6,13 | 97,72 | 9,39 | 25,79 | 4,00 | 6,32 | 0,13 | 6,19 | 4,32 | 1,32 | 1,30 |
| | | Torrado | 5,51 | 217,69 | 2,36 | 17,56 | 3,64 | 0,43 | 0,15 | 0,28 | 1,01 | 1,40 | 0,93 |
| | 671 | Cru | 6,05 | 100,68 | 10,90 | 27,93 | 3,86 | 5,92 | 0,28 | 5,64 | 4,41 | 1,28 | 1,39 |
| | | Torrado | 5,53 | 229,17 | 2,23 | 21,76 | 3,77 | 0,35 | 0,16 | 0,19 | 1,09 | 1,15 | 0,95 |
| | 523 | Cru | 6,05 | 123,48 | 9,31 | 25,53 | 4,00 | 5,97 | 0,11 | 5,86 | 4,26 | 1,30 | 1,42 |
| | | Torrado | 5,55 | 240,69 | 1,94 | 23,59 | 3,66 | 1,03 | 0,26 | 0,77 | 1,15 | 1,34 | 1,08 |
| 272 | Cru | 6,08 | 95,70 | 9,90 | 23,44 | 4,11 | 7,97 | 0,17 | 7,80 | 4,26 | 1,23 | 1,40 | |
| | Torrado | 5,67 | 193,54 | 1,64 | 21,66 | 3,43 | 0,60 | 0,23 | 0,37 | 0,75 | 1,29 | 0,80 | |
| 101 | Cru | 6,18 | 103,77 | 9,30 | 26,43 | 4,35 | 7,59 | 0,20 | 7,39 | 4,26 | 1,37 | 1,40 | |
| | Torrado | 5,38 | 272,82 | 1,78 | 26,02 | 3,91 | 0,35 | 0,23 | 0,12 | 1,40 | 1,41 | 1,15 | |

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos determinados em amostras de café arábica e conilon, cru e torrado (continuação)

| Espécie | Amostra | Processamento | pH | ATT | U | SST | FT | AT | AR | ANR | 5-ACQ | Caf | Trig |
|---------|---------|---------------|--------|--------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Arábica | 392 | Cru | 6,30 | 104,05 | 8,32 | 25,66 | 4,55 | 6,28 | 0,23 | 6,04 | 4,43 | 1,36 | 1,23 |
| | | Torrado | 5,81 | 196,71 | 2,14 | 23,38 | 3,54 | 0,27 | 0,10 | 0,17 | 0,68 | 1,40 | 0,73 |
| | 864 | Cru | 6,16 | 111,69 | 10,61 | 26,36 | 3,88 | 3,43 | 0,19 | 3,24 | 4,15 | 1,31 | 1,38 |
| | | Torrado | 5,80 | 203,44 | 1,58 | 24,94 | 3,05 | 0,41 | 0,09 | 0,32 | 0,82 | 1,28 | 1,03 |
| | 670 | Cru | 6,13 | 103,39 | 10,41 | 27,67 | 3,61 | 7,53 | 0,15 | 7,38 | 4,07 | 1,27 | 1,38 |
| | | Torrado | 5,64 | 227,83 | 2,04 | 22,46 | 3,34 | 0,37 | 0,19 | 0,18 | 0,81 | 1,32 | 0,81 |
| | 239 | Cru | 6,15 | 95,51 | 9,84 | 25,64 | 3,94 | 5,46 | 0,25 | 5,21 | 3,84 | 1,26 | 1,36 |
| | | Torrado | 5,86 | 171,28 | 1,48 | 24,87 | 3,28 | 0,43 | 0,12 | 0,31 | 0,70 | 1,28 | 0,76 |
| | 128 | Cru | 6,11 | 112,75 | 9,55 | 25,09 | 3,28 | 4,75 | 0,19 | 4,55 | 4,10 | 1,34 | 1,37 |
| | | Torrado | 5,82 | 194,57 | 1,33 | 22,47 | 3,18 | 0,19 | 0,13 | 0,05 | 0,73 | 1,31 | 0,82 |
| 180 | Cru | 6,08 | 112,40 | 10,09 | 24,93 | 3,84 | 4,69 | 0,09 | 4,60 | 4,16 | 1,32 | 1,47 | |
| | Torrado | 5,62 | 237,00 | 2,09 | 22,06 | 3,73 | 0,18 | 0,14 | 0,04 | 0,99 | 1,38 | 0,98 | |
| Conilon | 326 | Cru | 5,86 | 95,76 | 9,93 | 27,04 | 6,19 | 6,66 | 0,22 | 6,45 | 4,49 | 2,43 | 0,93 |
| | | Torrado | 5,98 | 145,14 | 2,08 | 24,50 | 4,03 | 1,59 | 0,09 | 1,50 | 0,79 | 2,37 | 0,54 |
| | 734 | Cru | 5,79 | 107,73 | 10,34 | 36,13 | 5,15 | 3,66 | 0,28 | 3,38 | 4,98 | 2,70 | 0,99 |
| | | Torrado | 5,84 | 129,49 | 2,03 | 20,19 | 4,57 | 0,36 | 0,11 | 0,25 | 1,25 | 2,24 | 0,61 |
| | 173 | Cru | 5,88 | 91,42 | 9,50 | 26,83 | 5,70 | 2,48 | 0,44 | 2,05 | 4,49 | 2,43 | 0,97 |
| | | Torrado | 5,74 | 171,47 | 2,24 | 21,93 | 4,68 | 0,46 | 0,14 | 0,32 | 1,51 | 2,36 | 0,72 |
| | 121 | Cru | 6,04 | 87,09 | 10,77 | 24,97 | 5,37 | 3,78 | 0,16 | 3,61 | 4,97 | 2,35 | 1,14 |
| | | Torrado | 5,88 | 135,49 | 1,67 | 21,90 | 4,28 | 0,26 | 0,11 | 0,15 | 0,86 | 1,74 | 0,56 |
| | 630 | Cru | 5,99 | 89,38 | 11,50 | 26,35 | 5,88 | 4,10 | 0,38 | 3,72 | 5,02 | 2,40 | 0,98 |
| | | Torrado | 5,94 | 159,06 | 1,97 | 21,54 | 4,31 | 1,01 | 0,14 | 0,87 | 1,25 | 2,41 | 0,69 |
| 242 | Cru | 5,99 | 91,46 | 10,64 | 25,86 | 5,85 | 3,95 | 0,84 | 3,11 | 4,84 | 2,33 | 0,99 | |
| | Torrado | 5,72 | 159,54 | 2,49 | 20,27 | 4,67 | 1,21 | 0,40 | 0,81 | 1,63 | 2,38 | 0,78 | |

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos determinados em amostras de café arábica e conilon, cru e torrado (continuação)

| Espécie | Amostra | Processamento | pH | ATT | U | SST | FT | AT | AR | ANR | 5-ACQ | Caf | Trig |
|---------|---------|---------------|------|--------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Conilon | 541 | Cru | 6,17 | 96,03 | 12,01 | 26,43 | 6,80 | 2,95 | 0,33 | 2,62 | 5,00 | 2,48 | 0,98 |
| | | Torrado | 6,20 | 109,64 | 1,65 | 22,46 | 4,58 | 0,51 | 0,09 | 0,42 | 1,20 | 2,43 | 0,65 |
| | 725 | Cru | 5,95 | 97,74 | 9,57 | 27,38 | 6,41 | 2,35 | 0,44 | 1,90 | 4,96 | 2,44 | 1,06 |
| | | Torrado | 5,94 | 131,43 | 2,16 | 20,20 | 5,22 | 1,44 | 0,10 | 1,35 | 2,02 | 2,28 | 0,83 |
| | 231 | Cru | 6,10 | 86,26 | 11,25 | 27,03 | 5,58 | 1,94 | 0,31 | 1,64 | 4,74 | 2,27 | 1,06 |
| | | Torrado | 5,81 | 151,54 | 2,28 | 25,39 | 5,16 | 0,80 | 0,10 | 0,70 | 1,37 | 2,43 | 0,80 |
| | 981 | Cru | 5,96 | 97,10 | 11,34 | 24,01 | 6,40 | 4,45 | 0,23 | 4,22 | 4,41 | 2,07 | 0,92 |
| | | Torrado | 6,24 | 119,67 | 1,92 | 23,26 | 4,72 | 1,42 | 0,11 | 1,31 | 1,19 | 2,37 | 0,70 |
| | 849 | Cru | 6,02 | 105,81 | 10,19 | 27,02 | 6,26 | 3,10 | 0,25 | 2,85 | 4,73 | 2,32 | 1,03 |
| | | Torrado | 5,85 | 119,29 | 2,02 | 21,96 | 5,33 | 0,24 | 0,14 | 0,10 | 1,38 | 1,46 | 0,57 |
| | 132 | Cru | 6,05 | 89,99 | 11,62 | 29,07 | 5,91 | 2,94 | 0,35 | 2,59 | 5,31 | 2,73 | 1,04 |
| | | Torrado | 6,44 | 97,73 | 1,96 | 23,14 | 4,27 | 0,29 | 0,08 | 0,21 | 1,03 | 2,71 | 0,67 |

Legenda: ATT= Acidez titulável total (mL NaOH 0,1mol L⁻¹ 100g⁻¹ de amostra), U= Umidade (%), SST= sólidos solúveis totais (% base seca), FT= fenólicos totais (g de equivalente de ácido gálico 100g⁻¹ de amostra em base seca), AT= açúcares totais (% base seca), AR= açúcares redutores (% base seca), ANR= açúcares não redutores (% base seca), 5-ACQ (ácido 5-cafeoilquínico) = ácido clorogênico (% base seca), Caf= cafeína (% base seca), Trig= Trigonelina (% base seca)

Embora no presente estudo não tenha sido realizada a análise sensorial, na literatura científica, diferentes trabalhos sugerem que compostos presentes no grão de café, atuam como discriminantes entre as espécies de arábica e conilon e como precursores do sabor e aroma encontrados na bebida. Entre os que possuem correlação positiva com a qualidade da bebida, se destacam sacarose, trigonelina e lipídios, presentes em maior quantidade no café arábica em relação ao conilon. Já os ácidos clorogênicos e a cafeína, encontrados em maior concentração no café conilon, possuem correlação negativa com a qualidade da bebida.^{7,40-43}

Pela Tabela 1 é possível observar maiores valores de acidez total titulável, açúcares totais e trigonelina nas amostras de café arábica em relação às de conilon, enquanto que maiores teores de fenólicos totais e cafeína são encontrados nas amostras de café conilon em relação ao arábica, sugerindo que os resultados do presente estudo corroboram com a descrição das características anteriormente relatadas de cada espécie.

A espécie arábica tem maior valor comercial, devido a sua superioridade sensorial,⁴³ embora estudos recentes sugerem a potencialidade do *C. canephora* na produção de bebida com elevada qualidade.⁴⁴ O café conilon possui maior teor de sólidos solúveis, responsáveis pelo corpo da bebida, conferindo maior rendimento após o processo de torrefação. Esta espécie é amplamente utilizada para produzir café solúvel. É também frequentemente empregado em misturas com arábica durante a produção de cafés torrados e moídos, a fim de melhorar a competitividade do produto final no mercado, devido à redução de custos.^{43,45}

Em um estudo realizado com consumidores, os resultados mostraram que houve uma satisfatória aceitação de bebidas na proporção de até 40 % de café conilon em arábica, no entanto, foram obtidas características sensoriais mais positivas na bebida com até 20 % conilon em arábica, tais como atributos mais intensos de aroma chocolate, aroma e sabor característico de

café, aroma e gosto doce.⁵ Neste sentido, o conhecimento dos constituintes presentes em cada espécie de café potencializa a elaboração de *blends* de arábica e conilon, com o aproveitamento de seus melhores atributos.

O consumidores estão cada vez mais informados, exigentes e dispostos a pagar mais por um bom café, privilegiando a marca e a qualidade da bebida consumida.⁴⁶ No entanto, a grande maioria pensa que o café é constituído, praticamente, só por cafeína, desconhecendo quais são as substâncias presentes na bebida.⁴⁷ O café é uma rica fonte de compostos fenólicos, especialmente os ácidos clorogênicos e seus produtos de degradação (ácidos cafeico, ferúlico e cumárico).⁴⁸ Estes compostos apresentam propriedades benéficas à saúde, não só devido à sua potente atividade antioxidante, mas também como agentes hepatoprotetores, hipoglicemiantes e antivirais.⁴⁹ O café possui, ainda, uma grande variedade de minerais, aminoácidos e vitaminas do complexo B (niacina).^{50,51}

Além do interesse pela qualidade da bebida consumida, os consumidores têm demonstrado um maior interesse em relação à procedência e qualidade dos produtos que compram, especialmente do gênero alimentício. A qualidade está diretamente associada à autenticidade dos produtos consumidos.⁵¹ Nesta perspectiva, a identificação de compostos presentes em amostras de café arábica e conilon capazes de discriminar estes cafés, viabilizam estudos de verificação de fraude no produto final.

A análise dos parâmetros físico-químicos do café auxilia no controle de qualidade do produto, verificando sua conformidade com normas vigentes, possibilitando maior padronização do produto a fim de atender as demandas comerciais. Os Padrões de Identidade e qualidade do café cru e torrado são estabelecidos pela Instrução Normativa Nº 8 de 2003 e pela Instrução Normativa Nº 16 de 2010, respectivamente.^{52,53}

A umidade do café constitui um parâmetro importante de qualidade do produto. Um alto

teor de umidade pode permitir a atividade de micro-organismos e enzimas e alterar as características sensoriais do produto.⁵⁴ Para atender a legislação, o teor de umidade do café deve ser sempre monitorado,¹¹ constituindo uma forma de padronizar o produto através de limites estabelecidos pelos órgãos de fiscalização.⁷ De acordo com a Instrução Normativa Nº 8, o limite máximo de umidade para grão cru beneficiado é de 12,5 %, ⁵² para o café torrado, a Instrução Normativa Nº 16 preconiza que este valor deve ser de no máximo 5 %.⁵³ Conforme os resultados apresentados na Tabela 1, todas as amostras, tanto as de café cru quanto as de café torrado, estão em conformidade com as normas vigentes.

3.2. Análise quimiométrica

Com o propósito de classificar as amostras quanto à espécie, aplicou-se o método de reconhecimento de padrão PLS-DA ao conjunto de dados, composto pelos resultados obtidos dos 11 parâmetros físico-químicos analisados nas 60 amostras de cafés, na qual estão incluídas as amostras de café arábica cru e torrado e as de café conilon cru e torrado. Foram utilizadas 42 amostras para elaboração e validação do modelo e 18 amostras para o teste. O modelo construído utilizou uma variável latente. Na Tabela 2 são apresentados os resultados de classificação das amostras.

Tabela 2. Resultados do ajuste, da validação cruzada e do teste de amostras desconhecidas de café arábica e conilon

| Classificação de referência | Classificação PLS- DA | | Total de classificações corretas (%) |
|-----------------------------|-----------------------|---------|--------------------------------------|
| | Arábica | Conilon | |
| Ajuste (modelo) | | | |
| Arábica | 25 | 0 | 100 |
| Conilon | 0 | 17 | 100 |
| Validação cruzada | | | |
| Arábica | 25 | 0 | 100 |
| Conilon | 0 | 17 | 100 |
| Teste | | | |
| Arábica | 10 | 1 | 91 |
| Conilon | 0 | 7 | 100 |

A Tabela 2 deve ser interpretada de forma quantitativa. As linhas representam o quantitativo de amostras em cada classe, enquanto que as colunas apresentam como o modelo classificou cada uma delas, por exemplo no ajuste haviam 25 amostras de café arábica das quais o modelo classificou as 25 corretamente. Para as 17 amostras de café conilon, o modelo classificou as 17 corretamente. Da mesma maneira deve-se interpretar os resultados para a validação cruzada e para o teste. No teste haviam 11

amostras de café arábica e 7 amostras de café conilon, das quais o modelo classificou uma amostra de café arábica erroneamente como café conilon.

A partir dos resultados da classificação, objetivando avaliar o modelo construído, foram obtidos os parâmetros de classificação, tais como taxa de acerto e erro, especificidade e sensibilidade das classes, exatidão e prevalências (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros estatísticos obtidos no ajuste, validação cruzada e teste para avaliação do modelo de classificação construído

| | | Ajuste | Validação cruzada | Teste | |
|----------------|----------------|----------------|-------------------|-------|------|
| Modelo | Exatidão | 1,00 | 1,00 | 0,94 | |
| | Taxa de acerto | 1,00 | 1,00 | 0,95 | |
| | Taxa de erro | 0,00 | 0,00 | 0,05 | |
| Classes | Arábica | Especificidade | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | Sensibilidade | 1,00 | 1,00 | 0,91 |
| | | PPV - Arábica | 1,00 | 1,00 | 0,91 |
| | | PNV - Arábica | 1,00 | 1,00 | 0,88 |
| | Conilon | Especificidade | 1,00 | 1,00 | 0,91 |
| | | Sensibilidade | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | | PPV - Conilon | 1,00 | 1,00 | 0,88 |
| | | PNV - Conilon | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

PPV =Prevalência de valor positivo e Prevalência de valor negativo (PNV)

Após análise da Tabela 3, foi possível concluir que este modelo apresentou uma boa separação entre as classes, visto que os resultados de exatidão, taxa de acerto, especificidade e sensibilidade ficaram acima de 90 % para o teste. Durante o teste apenas uma amostra de café arábica não foi classificada corretamente resultando em uma taxa de erro igual a 5 %.

Para melhor compreensão da técnica de reconhecimento padrão, na Figura 3 e na Tabela 4 são apresentados o gráfico de resposta fornecido pelo PLS-DA e os pesos de cada variável no modelo construído, respectivamente. O peso consiste no grau de contribuição que cada variável (parâmetro físico-químico) tem na discriminação das amostras. Quanto maior o valor em módulo, significa que maior a contribuição da variável para a discriminação das amostras.

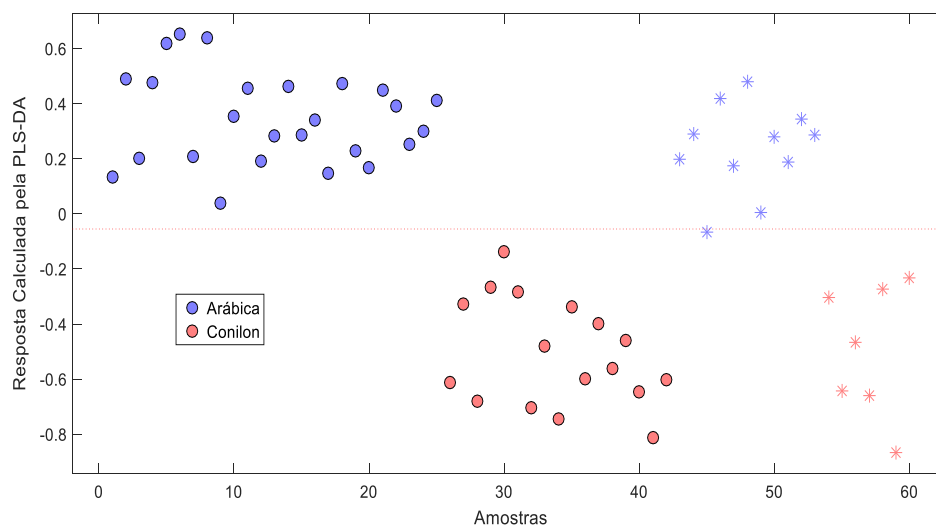


Figura 3. Resposta do PLS-DA para classificação entre as espécies. (●) Amostras de treinamento de café arábica, (*) Amostras de predição de café arábica, (●) Amostras de treinamento de café conilon, (*) Amostras de predição de café conilon. A linha pontilhada vertical separa as amostras por classe

Tabela 4. Peso das variáveis no modelo PLS-DA construído

| Variável | Peso |
|------------------------|---------|
| pH | -0,3622 |
| Acidez | +0,4334 |
| Umidade | -0,2267 |
| Sólidos solúveis | -0,2758 |
| Fenólicos totais | -0,5241 |
| Açúcares totais | -0,0767 |
| Açúcares redutores | -0,1559 |
| Açúcares não redutores | -0,0695 |
| Ácido Clorogênico | -0,2661 |
| Cafeína | -0,5472 |
| Trigonelina | +0,2050 |

Pelo gráfico de resposta da PLS-DA, para cada classe das amostras classificadas entre arábica e conilon (Figura 3), observa-se que as amostras, tanto de treinamento como de predição estão localizadas na região delimitada por suas respectivas classes; acima da linha pontilhada, situam-se as amostras de café arábica e, abaixo da linha estão as amostras de café conilon. No entanto, de

acordo com a Figura 3, uma amostra de café arábica se encontra localizada na região de classificação do café conilon.

De acordo com a Tabela 4, as variáveis que tiveram maior peso, segundo o modelo PLS-DA obtido, na discriminação das espécies de café foram pH, acidez, compostos fenólicos totais e cafeína. Com base nos resultados dos

parâmetros físico-químicos, apresentados na Tabela 1, percebe-se nas amostras de café conilon quando comparadas ao café arábica, maiores valores de pH (5,72 a 6,44 e 5,24 a 6,30, respectivamente), fenólicos totais (4,03 a 6,80 % e 2,97 a 5,42 %, respectivamente) e cafeína (1,46 a 2,73 % e 1,09 a 1,58 %, respectivamente). Enquanto os valores de acidez foram maiores nas amostras de café arábica em relação ao conilon (94,70 a 301,07 mL NaOH 0,1mol L⁻¹ 100g⁻¹ e 86,26 a 171,47 mL NaOH 0,1mol L⁻¹ 100g⁻¹, respectivamente). Estes resultados correspondem a relatos anteriores.^{42, 55-58}

Os parâmetros físico-químicos determinantes para discriminação das amostras de café foram capazes de distinguir as espécies independente do processamento (cru ou torrado). Bicho *et al.*,¹⁹ por meio da aplicação de uma análise multivariada,

obtiveram como parâmetro discriminante entre espécies de café arábica e conilon cruas a cafeína, verificando maiores valores em café conilon. Além disso, diferentes isômeros do ácido clorogênico, principal representante da fração fenólica nos grãos de café cru,^{49,59} também foram responsáveis por discriminar ambas espécies de seu estudo.¹⁹ Analisando amostras de *Coffea arabica* e *Coffea canephora* em diferentes graus de torrefação, Dias e Benassi²⁰ identificaram a cafeína como a principal responsável pela discriminação entre as espécies, independentemente do grau de torrefação. Isto se deve, principalmente, devido à estabilidade da cafeína mediante a torra do café,^{34,40} variando sua concentração apenas conforme à espécie. Na Figura 4 são apresentados os compostos químicos relatados como discriminantes entre as espécies de café.

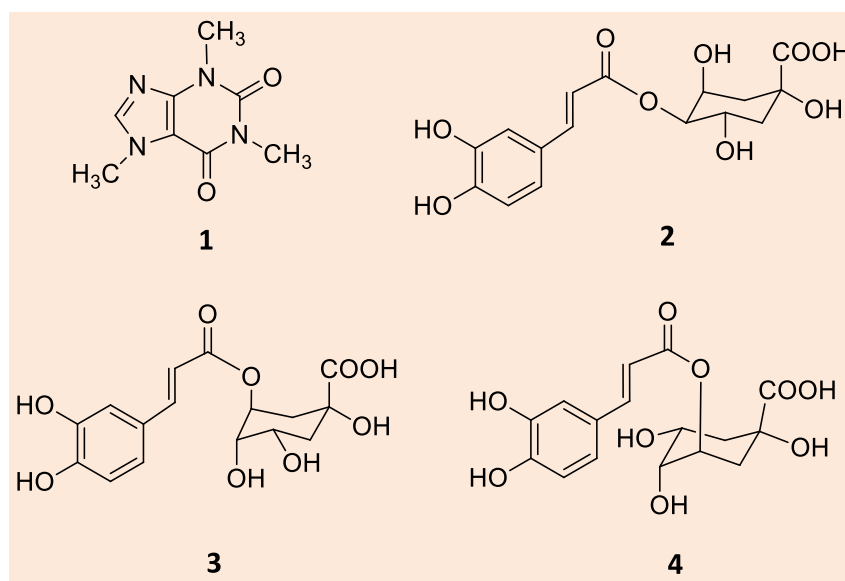


Figura 4. Estrutura química da cafeína (1), ácido 4-cafeoilquínico (2), ácido 3-cafeoilquínico (3) e ácido 5-cafeoilquínico (4)

A acidez, o aroma e o amargor dos cafés, constituem atributos importantes para sua qualidade sensorial.⁶⁰ A acidez é formada, em maior parte, durante a torrefação, em que os precursores correspondentes deste atributo são os ácidos orgânicos. Boa correlação entre a quantidade total de ácidos orgânicos e a acidez sensorial foi verificada para *Coffea*

canephora, embora nenhuma correlação tenha sido observada em amostras de *Coffea arabica*.⁶¹ Tanto a cafeína como os ácidos clorogênicos são frequentemente relacionados com o amargor. Correlações positivas foram encontradas entre concentrações de cafeína e ácidos clorogênicos com o amargor e adstringência.

Em relação ao pH e à acidez titulável, não houve correlação dos valores com o aspecto sensorial da acidez.⁵⁴ Objetivando estabelecer uma relação entre os atributos sensoriais da bebida e os componentes químicos dos grãos de café, Ribeiro *et al.*⁶² constataram que a cafeína e os ácidos clorogênicos se relacionavam com o amargor e, os ácidos clorogênicos estavam relacionados à acidez e ao sabor.

Em estudos realizados em *blends* de café arábica e conilon, diferentes autores relatam a diminuição da acidez à medida que se eleva as proporções de café conilon no arábica,^{10,63} uma vez que o café arábica tende a apresentar maior acidez.⁶⁴ Em relação aos teores de polifenóis, foi observado um aumento na proporção, à medida em que se adiciona café conilon ao café arábica. O mesmo ocorre para cafeína, na qual foi constatado maior intensidade no amargor, principalmente na proporção de até 50 % de café conilon em arábica, tendo um ligeiro aumento deste atributo na amostra com 100 % de café conilon, uma vez que, o amargor na bebida se deve, em parte, à maior quantidade de cafeína presente no café conilon.¹⁰

Definir a qualidade do café não é, de modo algum, um esforço simples.⁶⁵ Neste sentido, a fim de atender a demanda pelo aumento do consumo de café, sobretudo, por cafés especiais,⁶⁶ estudos buscam relacionar diferentes métodos de secagem^{67,68} e aplicação da enzima polifenoloxidase (PPO)⁶⁹ para efeitos na melhoria dos atributos sensoriais de café conilon que, por sua vez, possui um menor valor comercial em relação ao café arábica devido ao seu reduzido perfil sensorial em função dos altos níveis de cafeína e ácidos clorogênicos, responsáveis pela amargura e adstringência.^{55,70} Para o café arábica, pesquisas tem sido realizadas a fim de avaliar o potencial do tratamento químico sobre o café tipo rio, que apresenta sabor mais acentuado de iodofórmio, em relação a percepção de melhoria de qualidade sensorial.⁷¹

4. Conclusão

O modelo obtido pela análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) teve boa performance de discriminação entre as espécies de café, resultando na obtenção de valores de taxa de acerto e exatidão do modelo acima de 90 %. Apenas uma amostra do conjunto teste não foi classificada corretamente, sendo a mesma de café arábica e classificada como conilon pelo modelo. Isso gerou uma taxa de erro para o modelo de 5 %. As variáveis que tiveram maior peso, segundo a PLS-DA, na discriminação das espécies de café foram pH, acidez, compostos fenólicos totais e cafeína.

Como sugestão para complementar o presente estudo, recomenda-se, que em futuros trabalhos, seja realizada a avaliação sensorial das amostras, para estabelecer a relação entre os constituintes do café e sua qualidade detectada na bebida, bem como o uso de técnicas mais modernas, tais como espectroscopia no infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN), a fim de obter mais informações da constituição química do café e, assim, contribuir com o método de avaliação atual.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro. Aos fornecedores da matéria-prima: Coaabriel, Cafesul, Coopbac, Pronova, Coocafé, Unicafé, Conilon Brasil e Prefeitura Municipal de Venda Nova do Imigrante. À UFES- Campus Alegre, ao IFES- Campus Alegre e ao Laboratório de Análise e Pesquisa em Café do IFES- Campus Venda Nova do Imigrante pela disponibilização de recursos para realização deste estudo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio da Organização Internacional do café (OIC). Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/production.pdf>>. Acesso em: 5 Julho 2018.
- ² Sítio do Conselho dos Exportadores de Café do Brasil (CECAFE). Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br/dados-estatisticos/exportacoes-brasileiras/>> Acesso em: 20 Julho 2018.
- ³ Sítio da Abic, Associação brasileira da indústria de café. Disponível em: <<http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2017/>>. Acesso em: 25 julho 2018.
- ⁴ Matiello, J. B.; *O café: do cultivo ao consumo*. São Paulo: Editora Globo, 1991.
- ⁵ Santos, E. de S. M. dos; Deliza, R. Freitas, D. De G. C.; Corrêa, F. M. Efeito de grãos conilon no perfil sensorial e aceitação de bebidas de café. *Semina: Ciências Agrárias* **2013**, *34*, 2297. [Crossref]
- ⁶ Agnoletti, B. Z.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2015. [Link]
- ⁷ Teixeira, O. R.; Passos, F. R.; Mendes, F. Q. Qualidade físico-química e microscópica de 14 marcas comerciais de café torrado e moído. *Coffee Science* **2016**, 396. [Link]
- ⁸ Wintgens, J. N.; *Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production*, 2a ed., Wiley-VCH. Weinheim: Switzerland, 2009.
- ⁹ Matulová, M.; Capek, P.; Kaneko, S.; Navarini, L.; Liverani, F. S. Structure of arabinogalactan oligosaccharides derived from arabinogalactan-protein of *Coffea arabica* instant coffee powder. *Carbohydrate Research* **2011**, *346*, 1029. [CrossRef]
- ¹⁰ Ribeiro, B. B.; Mendonça, L. M. V. L.; Assis, G. A.; Mendonça, J. M. A. de; Malta, M. R.; Montanari, F. F. Avaliação química e sensorial de blends de *Coffea canephora* e *Coffea arabica* L. *Coffee Science* **2014**, *9*, 178. [Link]
- ¹¹ Lima Filho, T.; Della Lucia, S. M.; Saraiva, S. H.; Leite, S. T. Qualidade sensorial e físico-química dos cafés arábica e conilon. *Enciclopédia Biosfera* **2013**, *9*, 1887. [Link]
- ¹² Clemente, A. da C. S.; Cirillo, M. A.; Malta, M. R.; Caixeta, F.; Pereira, C. C.; da Rosa, S. D. V. F. Operações pós-colheita e qualidade físico-química e sensorial de café. *Coffee Science* **2015**, *10*, 233. [Link]
- ¹³ Barbosa, J. H. O.; Luna, J. A. G.; Kinoshita, A. M. O.; Baffa Filho, O. Correlation between antioxidant activity and coffee beverage quality by Electron Spin Resonance Spectroscopic. *Ciência e Agrotecnologia* **2013**, *37*, 495. [Link]
- ¹⁴ Martinez, H. E. P.; Clemente, J. M.; de Lacerda, J. S.; Neves, Y. P.; Pedrosa, A. W. Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida *Revista Ceres* **2014**, *61*, 838. [CrossRef]
- ¹⁵ Sítio da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA). Disponível em: <<http://www.scaa.org/PDF/resources/cupping-protocols.pdf>> Acesso em: 30 junho 2018.
- ¹⁶ Sítio do Instituto de Qualidade do Café (CQI). Disponível em: <<http://dev.ico.org/documents/pscb-123-p-robusta.pdf>>. Acesso em 25 junho 2018.
- ¹⁷ Della Lucia, S. M.; Minim, V. P. R.; Carneiro, J. C. S.; Carneiro, J. D. S.; Em *Ciência de alimentos, nutrição e saúde: avanços e perspectivas*; Teixeira, L. J. Q.; Almeida, M. F. L.; Della Lucia, S. M.; Tostes, M. G. V. eds.; Alegre, CCA-UFES: Espírito Santo, 2009, cap. 10.
- ¹⁸ Esteves, E.; *Comunicação ao FÓRUM ALABE*, Porto, Portugal, 2016. [Link]
- ¹⁹ Bicho, N. C.; Leitão, A. E.; Ramalho, J. C.; Alvarenga, N. B. de; Lidon, F. C. Identification of Chemical Clusters Discriminators of Arabica and Robusta Green Coffee. *International Journal of Food Properties* **2013**, *16*, 895. [CrossRef]
- ²⁰ Dias, R. C. E.; Benassi, M. T. Discrimination between Arabica and Robusta Coffees Using Hydrosoluble Compounds: Is the Efficiency

- of the Parameters Dependent on the Roast Degree? *Beverages* **2015**, *1*, 127. [CrossRef]
- ²¹ Botelho, B. G.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2014. [Link]
- ²² Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial. *Química Nova* **1999**, *22*, 724. [CrossRef]
- ²³ Souza, A. M. de; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. *Química Nova* **2012**, *35*, 223. [CrossRef]
- ²⁴ Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova* **2006**, *29*, 1401. [CrossRef]
- ²⁵ Brereton, R. G.; *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*; John Wiley & Sons: Chichester, 2003.
- ²⁶ Savorani, F.; Rasmussen, M. A.; Rinan, A.; Engelsen, B. *Em Data handling in science and technology: Chemometrics in Food Chemistry*; Marini, F., ed.; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2013, cap.12.
- ²⁷ Wong, K. H.; Razmovski-Naumovski, V.; Li, K. M.; Li, G. Q.; Chan, K., Differentiation of *Pueraria lobata* and *Pueraria thomsonii* using partial least square discriminant analysis (PLS-DA), *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2013**, *84*, 5. [CrossRef]
- ²⁸ Sítio do Instituto Adolfo Lutz. 2008. Disponível em: <<https://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial2008.pdf>> Acesso em: 15 julho 2018.
- ²⁹ Instituto Adolfo Lutz. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico e químicos para análise de alimentos*. 3a ed, Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 1985.
- ³⁰ AOAC- Association of Official Analytical Chemists. *Official methods of the Association of Official Analytical Chemists*. 15th ed. Washington, D.C., USA, 1990.
- ³¹ Nelson, N. A photometric adaptation of Somogy method for determination of glucose *Journal of Biological Chemistry* **1994**, *153*, 375. [Link]
- ³² Morais, S. A. L.; Aquino, F. J. T.; Nascimento, P. M. N.; Nascimento, E. A.; Chang, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra *Química Nova* **2009**, *32*, 327. [CrossRef]
- ³³ Abrahão, S. A.; Pereira, R. G. F. A.; Lima, A. R.; Ferreira, E. B.; Malta, M. R. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida *Pesquisa agropecuária brasileira* **2008**, *43*, 1799. [Link]
- ³⁴ Wong, T. T. Performance evaluation of classification algorithms by *k*-fold and leave-one-out cross validation *Pattern Recognition* **2015**, *48*, 2839. [CrossRef]
- ³⁵ Wong, T. T. Parametric methods for comparing the performance of two classification algorithms evaluated by *k*-fold cross validation on multiple data sets *Pattern Recognition* **2017**, *65*, 97. [CrossRef]
- ³⁶ Cantarelli, M. Á., Azcarate, S. M., Savio, M., Marchevsky, E. J., Camiña, J. M. Authentication and discrimination of whiskies of high commercial value by pattern recognition. *Food analytical methods* **2015**, *8*, 790. [CrossRef]
- ³⁷ Xia, Q., Mei, J., Yu, W., & Li, Y. High hydrostatic pressure treatments enhance volatile components of pre-germinated brown rice revealed by aromatic fingerprinting based on HS-SPME/GC-MS and chemometric methods. *Food Research International* **2017**, *91*, 103. [CrossRef]
- ³⁸ Fagan, E. B.; Souza, C. H. E. de; Pereira, N. M. B.; Machado, V. J. Efeito do tempo de formação do grão de café (*Coffea sp*) na qualidade da bebida. *Bioscience Journal* **2011**, *27*, 729. [Link]
- ³⁹ Buffo, R. A.; Cardelli-Freire, C. Coffee flavour: An overview. *Flavour and Fragrance Journal* **2004**, *19*, 99. [CrossRef]
- ⁴⁰ Farah, A.; Monteiro, M. C.; Calado, V.; Franca, A. S.; Trugo, L. C. Correlation between

- cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. *Food Chemistry* **2006**, *98*, 373. [CrossRef]
- ⁴¹ Brollo, G.; Cappucci, R.; Navarin, L. *22nd Colloquium: Coffee Aroma and Flavour Chemistry*, Campinas, Brazil, 2009.
- ⁴² Tran, H.; Slade Lee, L.; Furtado, A.; Smyth, H.; Henry, R. Advances in genomics for the improvement of quality in Coffee. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2016**, *96*, 3310. [CrossRef]
- ⁴³ Toledo, P. R.; Pezza, L.; Pezza, H. R.; Toci, A. T. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2016**, *10*, 1541. [CrossRef]
- ⁴⁴ Souza, C. A. de; Rocha, R. B.; Alves, E. A.; Teixeira, A. L.; Dalazen, J. R.; da Fonseca, A. F. A. Characterization of Beverage Quality in *Coffea canephora* Pierre ex A. Froehner. *Coffee Science* **2018**, *13*, 210. [Link]
- ⁴⁵ Mól, E. S. F.; de Oliveira Mariano, F.; de Oliveira Costa, M.; Pianzoli, S. P. U.; Feitosa, W. F.; Santos, S. C.; *Resumos do XXV Congresso Brasileiro de Custos*, Vitória, Brasil, 2018.
- ⁴⁶ Arruda, A. C.; Minim, V. P. R.; Ferreira, M. A. M.; Minim, L. A.; da Silva, N. M.; Soares, C. F. Justificativas e motivações do consumo e não consumo do café *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2009**, *29*, 754. [Link]
- ⁴⁷ Sítio da Abic, Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em: <<http://abic.com.br/o-cafe/cafe-e-saude/composicao-quimica/#>>. Acesso em 6 junho 2018.
- ⁴⁸ Xu, G.; Hu, Q. P.; Liu, Y. Antioxidant and DNA-Protective Activities of Chlorogenic Acid Isomers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012**, *60*, 11625. [CrossRef]
- ⁴⁹ Farah, A.; Donangelo, C. M. Phenolic compounds in coffee *Brazilian Journal of Plant Physiology* **2006**, *18*, 23. [CrossRef]
- ⁵⁰ Müller, A. J.; Huebner, L.; de Souza C. F. V. Avaliação da qualidade físico-química de diferentes marcas de café torrado solúvel e em pó comercializadas na região do vale do Taquari/RS. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial* **2013**, *7*, 1004. [CrossRef]
- ⁵¹ Oliveira, E. M. M. de; Santos, T. F. dos; Souza, A. M. de; Oliveira, T. C. de; Lima, I. S. de. Métodos de Extração de DNA em Matriz de Café Torrado e Moído. *Comunicado Técnico* **2015**. [Link]
- ⁵² Sítio do MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229303>>. Acesso em: 15 maio 2018.
- ⁵³ Sítio do MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtPortalMapa&chave=794116535>>. Acesso em: 15 maio 2018.
- ⁵⁴ Morgano, A. M.; Faria, C. G.; Ferrão, M. F.; Bragagnolo, N.; Ferreira, M. M. C.; Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2008**, *28*, 12. [CrossRef]
- ⁵⁵ 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* **2000**, *68*, 481. [CrossRef]
- ⁵⁶ Fernandes, S. M.; Pereira, R. G. F. A.; Pinto, N. A. V. D.; Nery, M. C.; Pádua, F. R. M. de. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. *Ciência e Agrotecnologia* **2003**, *27*, 1076. [CrossRef]
- ⁵⁷ Gloess, A. N.; Schönbacher, B.; Klopprogge, B.; Ambrosio, L.; Chatelain, K.; Bongartz, A.; Strittmatter, A.; Rast, M. Yeretian C. Comparison of nine common coffee extraction methods: instrumental and sensory analysis. *European Food Research and Technology* **2013**, *236*, 607. [CrossRef]

- ⁵⁸ Vignoli, J. A.; Viegas, M. C.; Bassoli, D. G.; Benassi, M. de T. Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. *Food Research International* **2014**, *61*, 279. [CrossRef]
- ⁵⁹ Clifford, M. N.; Em *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Wilson, K. C. eds.; Beckenham (Kent): Croom helm, 1985, cap. 13.
- ⁶⁰ Ginz, M.; Balzer, H.; Bradbury, A.; Maier, H. Formation of aliphatic acids by carbohydrate degradation during roasting of coffee. *European Food Research and Technology* **2000**, *211*, 404.
- ⁶¹ Rodrigues, C. I.; Marta, L.; Maia, R.; Miranda, M.; Ribeirinho, M.; Máguas C. Application of solid-phase extraction to brewed coffee caffeine and organic acid determination by UV/HPLC. *Journal of Food Composition and Analysis* **2007**, *20*, 440. [CrossRef]
- ⁶² Ribeiro, J. S.; Ferreira, M. M. C.; Salva, T. J. G. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. *Talanta* **2011**, *83*, 1352. [CrossRef]
- ⁶³ Moura, S. C. R.; Germer, S. P. M.; Anjos, V. D. A.; Mori, E. E. M.; Mattoso, L. H. C.; Firmino, A.; Nascimento, C. J. F. Influência dos parâmetros de torração nas características físicas, químicas e sensoriais do café arábica puro. *Brazilian Journal of Food Technology* **2007**, *10*, 17. [Link]
- ⁶⁴ Conti, M. C. M. D. de; Kitzberger, C. S. G.; Scholz, M. B. dos S.; Prudencio S. H. Características Físicas e Químicas de Cafés Torrados e Moídos Exóticos e Convencionais *Boletim Ceppa* **2013**, *31*, 161. [CrossRef]
- ⁶⁵ Dias, R. C. E.; Valderrama, P.; Março, P. H.; Scholz, M. B.; dos S. Edelman, M.; Yeretian C. Quantitative assessment of specific defects in roasted ground coffee via infrared-photoacoustic spectroscopy. *Food Chemistry* **2018**, *255*, 132. [CrossRef]
- ⁶⁶ Sítio da Associação Brasileira de Cafés Especiais- BSCA. Disponível em: <<http://brazilcoffeenation.com.br>>. Acesso em 15 agosto 2018.
- ⁶⁷ Partelli, F. L.; Partelli, O.; Partelli, A. S.; Borém, F. M.; Taveira, J. H. da S. Qualidade do café conilon, seco em terreiro de estufa com beneficiamento antecipado. *Semina: Ciências Agrárias* **2014**, *35*, 2367. [CrossRef]
- ⁶⁸ Dong, W., Hu, R., Chu, Z., Zhao, J., & Tan, L. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. *Food Chemistry* **2017**, *234*, 121. [CrossRef]
- ⁶⁹ Mathur, R.; Navya, P. N.; Basavaraj, K.; Murthy, P. S. Bioprocess of robusta cherry coffee with polyphenol oxidase and quality enhancement. *European Food Research and Technology* **2015**, *240*, 319. [CrossRef]
- ⁷⁰ Clifford, M. N.; Kazi, T. A influência da maturidade do grão de café do teor de ácidos clorogênicos, cafeína e trigonelina. *Food Chemistry* **1987**, *26*, 69. [CrossRef]
- ⁷¹ Pereira, L. L.; Passos, M. L.; Guarçoni, R. C.; Ten Caten, C.; Brioschi Junior, D.; Silva, D. V. da; Cardoso, W. S. *Resumos do IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*, Curitiba, Brasil, 2015.