

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

ANTONIO JOSÉ DE CONTI

**INFLUÊNCIA DE UM TRATAMENTO COM VAPOR E ÁCIDO
NAS CARACTERÍSTICAS DA BEBIDA CAFÉ CONILON**

Dissertação de Mestrado

LONDRINA
2013

ANTONIO JOSÉ DE CONTI

INFLUÊNCIA DE UM TRATAMENTO COM VAPOR E ÁCIDO NAS CARACTERÍSTICAS DA BEBIDA CAFÉ CONILON

Dissertação de mestrado, apresentado ao Curso de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lyssa Setsuko Sakanaka

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Isabel C. Moreira

LONDRINA
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

D296i De Conti, Antonio José

Influência de um tratamento com vapor e ácido nas características da bebida café conilon / Antonio José de Conti. - Londrina: [s.n.], 2013. XIV, 77 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lyssa Setsuko Sakanaka

Co-orientador: Prof. Dr.^a Isabel Craveiro Moreira

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina, 2013.

Bibliografia: f. 72-77

1. Café - Tratamento. 2. Ácido acético. 3. Vapor d'água.

I. Sakanaka, Lyssa Setsuko, orient. II. Moreira, Isabel Craveiro, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. V. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO
Título da Dissertação Nº10

**“Influência de um tratamento com vapor e ácido nas
características da bebida café conilon”**

por

Antônio José de Conti

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS – Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTAL – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina, às 14h do dia 18 de novembro de 2013. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta por:

Lyssa Setsuko Sakanaka, Dra.
(Presidente)

Josiane Alessandra Vignoli, Dra.
(Universidade Estadual de Londrina)

Marcelo Caldeira Viegas, Dr.
(P&D, Cia. Café Iguaçu)

Visto da coordenação:

Prof. Marly S. Katsuda, Dra.
(Coordenadora do PPGTAL)

DEDICATÓRIA

Dedico, a meus Pais, por terem me ensinado o quão valioso é o estudo, e a minha esposa pelo incentivo, dedicação e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me mantido saudável para poder realizar este trabalho.

As Professoras Dra. Lyssa S. Sakanaka e Dra. Isabel C. Moreira, pela paciência, dedicação e ensinamentos.

A todos os professores do programa de Mestrado Profissionalizante em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A Café Iguaçu, pela disponibilização dos recursos.

Ao Mauro E. Hackbart, gerente de produção da Café Iguaçu, pelo interesse no estudo e por facilitar os recursos.

Ao amigo Marcelo (“*Doctor*”) pela grande contribuição, e pela motivação.

Ao pessoal da Pesquisa e Desenvolvimento e Aglomeração da Café Iguaçu pela ajuda na realização de testes e análises.

A sempre disponibilidade, incentivo e apoio do amigo Ilton Baraldi.

*“Faça o que puder, com o que tiver, onde estiver.”
(Autor desconhecido)*

RESUMO

DE CONTI, Antonio José. **Influência de um tratamento com vapor e ácido nas características da bebida café conilon**. 2013. 71p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

Grãos de café, da espécie *Coffea canephora* variedade conilon foram submetidos a um tratamento com vapor de água e solução ácida de acordo com um delineamento experimental utilizando-se a metodologia do Delineamento Central Rotacional (DCCR). As variáveis selecionadas para o planejamento experimental foram a pressão do vapor, a concentração da solução ácida e o tempo de contato com o vapor. Neste delineamento 17 testes foram propostos incluindo o ponto central com 3 repetições. A análise dos dados foi feita empregando-se o programa Statistica versão 10.0, pela análise ANOVA para avaliação do nível de significância e avaliação do modelo, além da geração de superfícies de resposta para indicação da influência das variáveis nos resultados obtidos. Os grãos foram torrados e analisados quanto ao teor de polifenóis, pH, acidez titulável, cafeína e compostos aromáticos. Os compostos aromáticos analisados foram divididos em dois grupos, os que contribuem positivamente e os que contribuem negativamente para o aroma do café. Para análise de polifenóis totais e cafeína foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta performance e detector com arranjo de fotodiodos (HPLC/DAD) e para análise dos compostos aromáticos, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Os resultados indicaram que em valores mais altos das variáveis pressão de vapor e tempo de contato com o mesmo, a acidez titulável sofreu redução mesmo com concentrações maiores de solução ácida aplicada. A cafeína apresentou resultados máximos para as condições de 0,8 Bar para pressão de vapor, 12 minutos de tempo de contato com o vapor e concentração da solução ácida entre 5,0 a 7,0%. Os maiores resultados para os compostos aromáticos positivos foram nas condições de concentração do ácido entre 6 a 8%, pressão de vapor entre 0,4 a 0,6 Bar e tempo de contato entre 24 a 26 minutos, compostos aromáticos negativos apresentaram valores mínimos em concentração de ácido entre 0 a 1%, pressão entre 0,4 a 0,8 Bar, e tempo de contato entre 18 a 20 minutos. A análise estatística dos resultados evidenciou que polifenóis e pH foram significativamente influenciados pela variação do grau de torra, não permitindo a obtenção de modelos preditivos pelo delineamento experimental.

Palavras chave: Café. Planejamento experimental. Vapor. Solução ácida.

ABSTRACT

DE CONTI, Antonio José. **Influence of a treatment with steam and acid into the conilon coffee beverage characteristics**. 2013. 71p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Alimentos) - Federal Technology University – Paraná, Londrina, 2013.

Coffee beans, species *Coffea canephora* variety conilon were submitted into a treatment with water steam and acid solution by an experimental design, which was generated using the methodology of the central composite rotational design (DCCR). The selected variables to the experimental design were steam pressure, acid solution concentration and time of coffee bean's contact with steam. In this design seventeen tests were proposed including the central point with three repetitions. The results obtained were processed in Statistica software version 10.0, by ANOVA tables that were used for assessing the level of significance and model, beyond the generation of response surfaces to indicate the influence of the variables in the final result. Coffee beans samples were roasted and analyzed for polyphenol content, pH, titratable acidity, caffeine and aromatic compounds. The aromatic compounds analyzed were divided into two groups, those that contribute positively or negatively to coffee flavor. Analysis of total polyphenols and caffeine were done by high performance liquid chromatography with a photodiode array detector (HPLC / DAD) and for analysis of aromatic compounds, gas chromatography -mass spectrometry (GC / MS). The results indicated that in higher values of steam pressure and contact time with the same, the titratable acidity decreased even with higher concentrations of acid solution applied. Caffeine showed maximum results for conditions of 0.8 bar to steam pressure, 12 minutes of contact with steam and acid solution concentration between 5.0 to 7.0 %. The higher results for the positive aromatic compounds were the conditions of acid concentration between 6 to 8 %, steam pressure between 0.4 to 0.6 bar and the contact time between 24 to 26 minutes, negative aromatic compounds showed minimum values in acid concentration between 0 to 1 %, steam pressure between 0.4 to 0.8 bar, and the contact time between 18 to 20 minutes. The statistical analysis showed that polyphenols and pH were significantly influenced by the variation of the roasting degree, not allowing to obtain predictive models by experimental design

Key words: Coffee. Experimental design. Steam. Acid solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição da produção de grãos arábica e robusta no mundo.	19
Figura 2 - Estrutura do fruto.	20
Figura 3 – Esquema dos diferentes tratamentos pós-colheita	23
Figura 4 – Esquema do equipamento desenvolvido para o tratamento dos grãos....	36
Figura 5 – Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro acidez titulável.	47
Figura 6 – Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro acidez titulável.	47
Figura 7 – Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.....	48
Figura 8 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.	49
Figura 9 – Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.....	50
Figura 10 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.....	50
Figura 11 - Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro cafeína.....	52
Figura 12 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro cafeína.....	52
Figura 13 - Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.	53
Figura 14 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.	54
Figura 15 - Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.....	55
Figura 16 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.....	55
Figura 17 – Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas. ...	60

Figura 18 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas...	61
Figura 19 - Gráfico da superfície de resposta de pressão de vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.	62
Figura 20 - Gráfico das curvas de contorno de pressão de vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.	62
Figura 21 - Gráfico da superfície de resposta de pressão de vapor por tempo de contato para os aromas com características positivas.	63
Figura 22 - Gráfico das curvas de contorno de pressão de vapor por tempo de contato para os aromas com características positivas.	63
Figura 23 - Gráfico da superfície de resposta, de concentração de ácido por tempo de contato para os aromas com características negativas.....	66
Figura 24 - Gráfico das curvas de contorno, de concentração de ácido por tempo de contato para os aromas com características negativas.....	66
Figura 25 - Gráfico da superfície de resposta, de concentração de ácido por pressão de vapor para os aromas com características negativas.	67
Figura 26 - Gráfico das curvas de contorno, de concentração de ácido por pressão de vapor para os aromas com características negativas.	68
Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta, de tempo de contato por pressão de vapor para os aromas com características negativas.	69
Figura 28 - Gráfico das curvas de contorno, de tempo de contato por pressão de vapor para os aromas com características negativas.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Denominação dos defeitos do café.	24
Tabela 2 - Composição química de grãos crus das espécies Arábica e Conilon.	26
Tabela 3 - Delineamento composto central rotacional (DCCR), com as variáveis codificadas.	37
Tabela 4 - Delineamento composto central rotacional (DCCR) com as variáveis reais.	38
Tabela 5 - Classificação de defeitos.....	42
Tabela 6 - Resultados do parâmetro de luminosidade (L*) em análise de cor de torra dos grãos ¹	43
Tabela 7 - Resultados de polifenóis, pH ¹ , acidez titulável ¹ e cafeína.....	44
Tabela 8 - Teste F para polifenóis, pH, acidez titulável e cafeína.	45
Tabela 9 – Correlação dos parâmetros físico-químicos com a cor de torra.	46
Tabela 10 - Resultados dos compostos aromáticos (ppb) analisados por cromatografia gasosa (GC/MS).	57
Tabela 11 - Teste F para compostos aromáticos.	58
Tabela 12 – Resultados da ANOVA dos compostos com características positivas. .	59
Tabela 13 – Resultados da ANOVA dos compostos com características negativas.	59
Tabela 14 - Correlação entre os compostos aromáticos com a cor de torra.	59

LISTA DE ABREVIações

ACG	Ácidos Clorogênicos
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
DCCR	Delineamento Central Composto Rotacional
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
PVA	Pretos, Verdes e Ardidos
% (v/v)	Concentração percentual volume/volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVO GERAL	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1.	CAFÉ PRODUTO MUNDIAL	19
3.2.	O FRUTO DO CAFÉ	20
3.3.	COLHEITA E PÓS-COLHEITA	21
3.4.	CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ	23
3.4.1.	Número de Defeitos	24
3.5.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ	25
3.7.	PROCESSAMENTO DO CAFÉ	29
3.7.1.	Blend de Matéria-Prima	30
3.7.2.	Torra	30
3.8.	TRATAMENTO COM VAPOR E ÁCIDO	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1.	MATERIAL	35
4.2.	PREPARO DAS AMOSTRAS	35
4.3.	EQUIPAMENTO PARA TRATAMENTO COM VAPOR	36
4.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
4.4.1.	Torra	38
4.5.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	39
4.5.1.	Acidez Titulável	39
4.5.2.	pH	39
4.5.3.	Determinação da Umidade	39
4.5.4.	Determinação de Polifenóis Totais e Cafeína dos Grãos Torrados	39
4.5.5.	Determinação dos Compostos Aromáticos	40
4.5.6.	Cor de Torra	41
4.6.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1.	CLASSIFICAÇÃO DA AMOSTRA	42
5.2.	DETERMINAÇÃO DA COR DE TORRA	42
5.3.	ANÁLISE DOS POLIFENÓIS TOTAIS, pH, ACIDEZ TITULÁVEL E CAFEÍNA	44
5.3.1.	Análise Estatística dos Resultados de Polifenóis Totais, pH, Acidez Titulável e Cafeína	45
5.3.2.	Superfícies de Resposta para Acidez Titulável	46
5.3.3.	Superfície de Resposta para cafeína	51
5.4.	ANÁLISE DE RESULTADOS DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS	56
5.4.1.	Superfície de Resposta para Compostos Aromáticos com Características Positivas	60
5.4.2.	Superfície de Resposta para Compostos Aromáticos com Características Negativas	65

6. CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Café é o segundo produto mais comercializado no mundo, consumido nas mais diversas regiões e de formas diferentes de acordo com a cultura de cada povo. O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, também um dos maiores consumidores, sendo que o consumo de café tem aumentado ano a ano. No mercado interno, o consumo passou de 6,0 (Kg/habitante ano) em 2010 para 6,4 (Kg/habitante ano) em 2011, considerando-se os cafés torrado e moído e solúvel (BRASIL, 2011). Em se tratando de questões comerciais duas espécies são importantes, o *Coffea arábica* e o *Coffea canephora*, usualmente conhecidos como arábica e robusta, com destaque comercial para o arábica por sua maior aceitação (BANDEIRA et al., 2009).

Vários foram os avanços e transformações na cafeicultura brasileira ao longo dos anos, a partir da década de 60 a cultura migrou para um sistema que visava a alta produtividade, sendo introduzidas novas variedades e tecnologias de produção que trouxeram reduções no custo e competitividade, porém comprometeram a qualidade do produto no cenário mundial, uma vez que este acenava para a busca de características sensoriais do produto, e encontradas em outros produtores mundiais. Foi então que a partir da década de 90 em função da concorrência internacional e busca pelos maiores mercados consumidores, a qualidade passou a ser alvo de pesquisa para a cafeicultura brasileira, bem como o acompanhamento de técnicas de condução de lavouras (SILVA e CORTEZ, 1998).

Um dos fatores que influenciam na qualidade da bebida do café é a técnica de colheita, que pode ser por derriça ou seletiva. As técnicas de colheita mais adotadas pelo produtor brasileiro são a derriça manual, ou mecânica, onde os frutos são colhidos de uma só vez. O problema é que tendo o café várias floradas, durante a colheita, podem ser colhidos frutos maduros, verdes e de maturação avançada (passados). Estes últimos são conhecidos como grãos defeituosos, e conferem ao café beneficiado, forte e prejudicial influência no sabor e aroma da bebida. Cerca de 20% da produção de grãos brasileira (mais de 8 milhões de sacas de 60 Kg cada) são grãos defeituosos, e são considerados impróprios para o mercado de exportação, mas acabam por serem incorporados no mercado interno (BANDEIRA et al., 2009).

Na classificação oficial do café, a quantidade de defeitos apresentados em uma amostra resulta em maior ou menor valor comercial, sendo estes defeitos classificados em intrínsecos e extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são os grãos chamados verdes, brocados, mal granados, pretos, concha, quebrados, podendo também ser decorrentes do processamento agrícola, tratamento pós-colheita e beneficiamento mal conduzidos. Os defeitos extrínsecos compreendem a presença de cascas, paus, pedras e outras impurezas contidas no produto beneficiado. Os defeitos que causam maior influência na bebida são os grãos pretos, verdes e ardidos, conhecidos pela sigla PVA (BANDEIRA et al., 2009).

A classificação dos defeitos do café e a bebida produzida por uma amostra é fator determinante na formação do preço. Profissionais treinados fazem a classificação e provam a bebida determinando seu tipo comercial que estabelece o preço da saca conforme o mercado mundial.

Como é muito difícil eliminar os defeitos dos grãos de café, uma alternativa seria submetê-los a tratamentos específicos, de modo a atenuar sua influência negativa nas bebidas. Estudos demonstraram que tratamentos nos grãos beneficiados, como por exemplo, o emprego de vapor de água e, em alguns casos em presença de ácidos, propiciam uma melhora da qualidade da bebida oriunda de grãos defeituosos, além de permitirem um *blend* de espécies diferentes de café (BECKER et al., 1991; SARA LEE, 1993).

Neste sentido, o objetivo, deste estudo foi testar um tratamento a base de vapor e ácido nos grãos crus beneficiados, prévio à etapa de torra, de modo a avaliar o efeito destes tratamentos nas características físico-químicas e aromáticas dos grãos da variedade conilon.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Aplicar os métodos de tratamento do café conilon com vapor puro e em presença de ácido orgânico (ácido acético), antes do processo da torra, e avaliar o impacto deste processo nas características físico químicas do café.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Classificar a matéria prima quanto ao número de defeitos;
- Submeter os grãos ao tratamento com ácido acético e/ou, vapor com as condições propostas por um planejamento experimental;
- Torrar os grãos para realização das análises;
- Determinar a cor de torra e umidade das amostras torradas;
- Analisar as características físico-químicas de pH, acidez titulável, cafeína, e polifenóis dos grãos de café torrados submetidos ao tratamento;
- Observar o efeito dos tratamentos sobre a acidez titulável, pH, cafeína, polifenóis totais e compostos aromáticos dos grãos de café.

Fonte: Unicafé (2013)

Segundo Brasil (2013) referente a safra 2011, a produção entre os estados brasileiros está dividida da seguinte forma, 52,5% em Minas Gerais, 25,9% no Espírito Santo, São Paulo 8,8%, Paraná 3,5%, Bahia 3,9%, e Rondônia 3,2%, outros 2,2%. Sendo que nos estados de Minas Gerais, Bahia e Espírito Santo, produz-se as duas espécies, São Paulo e Paraná apenas a espécie arábica e em Rondônia apenas robusta.

3.2. O FRUTO DO CAFÉ

O processo de desenvolvimento do fruto compreende fases desde o crescimento até a sua morte, sendo estas, crescimento, maturação, amadurecimento e senescência. Na fase de amadurecimento ocorrem processos importantes para a qualidade do grão. Ao todo, o desenvolvimento é longo e tem duração que varia de acordo com a espécie, 6 a 8 meses para *Coffea arábica* e de 9 a 11 meses para *Coffea canephora*. Os frutos maduros do café são formados pelo exocarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem), endocarpo (pergaminho), película prateada e semente (PEZZOPANE, 2007). A Figura 2 ilustra a estrutura do fruto maduro.



Figura 2 - Estrutura do fruto.

Fonte: www.microdestilaria.com.br (2011).

3.3. COLHEITA E PÓS-COLHEITA

A colheita é uma etapa determinante para a qualidade final da bebida de café devido ao fato de que o fruto ideal para ser colhido é aquele que apresenta seu grau completo de maturação, chamado de fruto cereja. Uma vez que os frutos são colhidos sem terem atingido, ou passarem do grau ideal de maturação, estes frutos produzirão grãos classificados como defeituosos, e implicarão na classificação final (MENDES, 2005).

Tradicionalmente três formas são utilizadas para a colheita do café, a colheita seletiva que é realizada manualmente onde são colhidos apenas os frutos maduros (cereja), a derriça manual, em que todos os frutos são colhidos independentemente do seu grau de maturação, e sem a utilização de máquinas; e a derriça por máquinas, sendo estas portáteis ou colheitadeiras de grande porte, e pelo qual também não há separação do grau de maturação dos frutos (GONÇALVES, 2006).

Após a colheita o café passa por uma etapa de lavagem para que sejam separados os grãos de diferentes densidades, os mais leves que são em geral, frutos secos ou os chamados de bóias, e os mais pesados que correspondem aos grãos maduros ou verdes (MENDES, 2005).

Dois métodos são utilizados para o tratamento pós-colheita, e são denominados de via úmida ou via seca. No preparo via úmida os frutos de café passam por um despulpador que consiste, em sua grande maioria, de cilindros perfurados em que, por aplicação de uma pressão, os frutos verdes são separados dos frutos maduros (cereja). Estes últimos vão para um despulpador que pressiona, por meio de um rolo, os frutos contra uma parede de borracha separando, assim, a polpa dos grãos envolvidos pelo pergaminho (MENDES, 2005).

Este processo dá origem aos cafés despulpados, ou desmucilados. O despulpamento consiste, portanto, na retirada da casca dos frutos maduros, ou cerejas, por meio de um descascador mecânico e posterior fermentação e lavagem dos grãos, eliminando-se a mucilagem. Por esta razão, também é conhecido por processo de fermentação rápida ou desmucilagem. É uma prática comum entre os produtores do México, da Colômbia e do Quênia, mas no Brasil o despulpamento é pouco utilizado. É indicado para áreas onde o período pós-colheita ocorre sob

condições de elevada umidade relativa do ar. Neste caso, a retirada da mucilagem, por meio da operação de despulpamento, reduz os riscos de desenvolvimento de micro-organismos associados aos frutos, responsáveis por fermentações indesejáveis. Além deste fato, o café despulpado e o café cereja descascado apresentam a vantagem de diminuir consideravelmente a área de terreiro e o tempo necessário para secagem (um terço do tempo gasto em relação ao café integral). Nas fases posteriores do preparo, reduz-se em até 60% o volume necessário de secadores, silos e tulhas (EMBRAPA, 2006).

O processo pós-colheita por via seca é o processo mais utilizado pelos produtores. Após a colheita, os frutos de café são secos com a casca, ao natural, em terreiros ou secadores mecânicos. Dependendo das condições existentes, antes de ir para a secagem, os frutos poderão ser separados das impurezas (pedras, paus, folhas) e também separados por estágio de maturação (verde/ cereja / seco) utilizando-se de um lavador/separador. Desta forma, este método propicia uma secagem mais uniforme e específica por fruto, com maior controle das fermentações. Esta é a maneira mais recomendável, em se tratando de preparo por via seca, pois controla inclusive as fermentações dos grãos que acontece na planta, por efeito das condições climáticas, durante a mudança do estágio maduro para seco, contribuindo para melhoria da qualidade do produto, e resultando em uma melhor classificação (EMBRAPA, 2006).

A Figura 3 apresenta um esquema das etapas dos processos pós-colheita praticados, da colheita até o beneficiamento dos grãos.

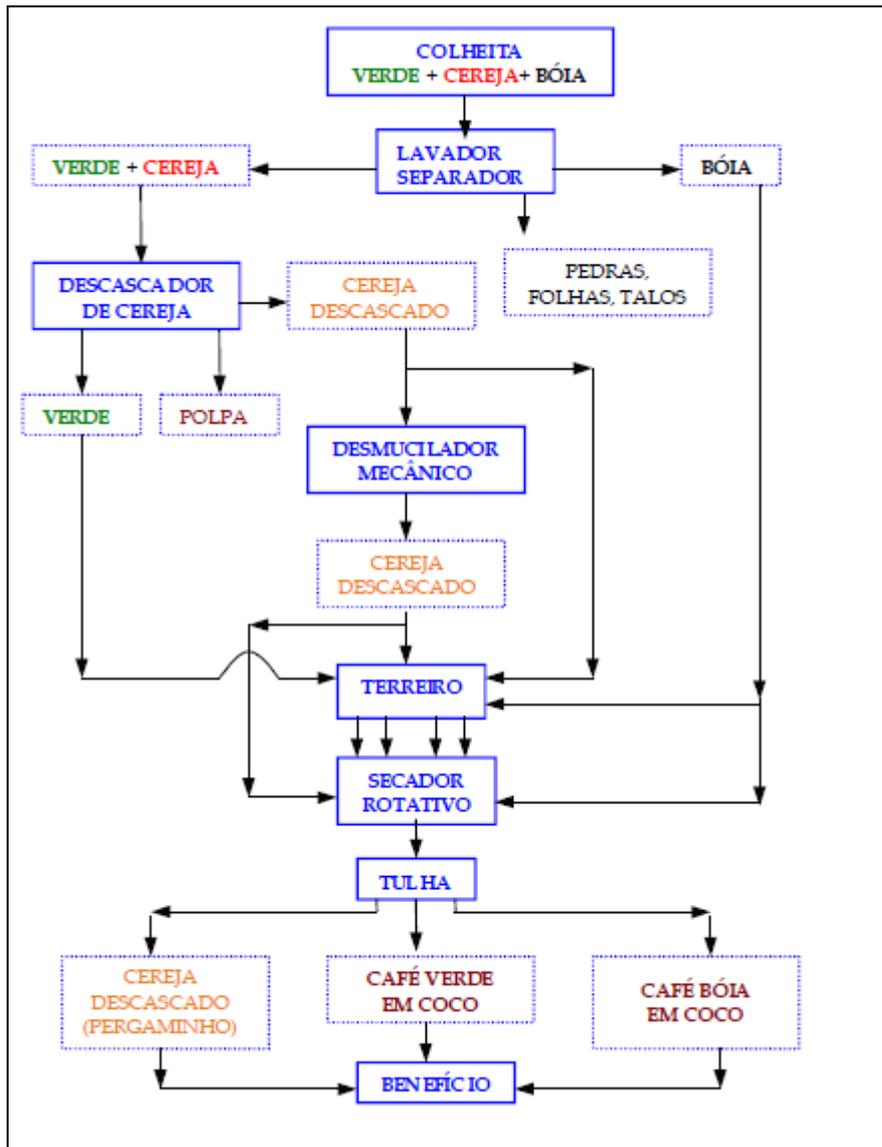


Figura 3 – Esquema dos diferentes tratamentos pós-colheita

Fonte: Pinhalense S.A. – Máquinas agrícolas (2001).

3.4. CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ

A classificação do café é feita a partir dos grãos crus beneficiados, e no Brasil leva em consideração a espécie, o número de defeitos, tipo de bebida e características físicas dos grãos.

3.4.1. Número de Defeitos

Os chamados defeitos do café são aqueles grãos que possuem má formação, colhidos em grau de maturação não ideal e com presença de matérias estranhas, sendo estes denominados de acordo com o apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Denominação dos defeitos do café.

Denominação	Descrição
Grão preto	grão ou pedaço de grão de coloração preta opaca.
Grão ardido	grão ou pedaço de grão que apresenta a coloração marrom, em diversos tons, devido à ação de processos fermentativos.
Concha	grão em forma de concha, resultante da separação de grãos imbricados oriundos da fecundação de dois óvulos em uma única loja do ovário.
Grãos verdes	grão imaturo, com película prateada aderida, com sulco ventral fechado e de coloração verde em tons diversos.
Grãos quebrados	pedaço de grão, de forma ou tamanho variável.
Grãos brocados	grão danificado pela broca do café.
Grãos mal granados ou chochos	grão com formação incompleta apresentando-se com pouca massa e, às vezes, com a superfície enrugada.
Coco	grão que não teve a casca retirada no beneficiamento
Marinheiro	grão que, no benefício, o pergaminho não foi total ou foi parcialmente retirado.
Pau	fragmento de ramo do cafeeiro.
Pedra ou torrão	Qualquer pedra ou torrão, de diferentes tamanhos, oriundos da varrição ou de fragmentos do piso do terreiro.
Casca	fragmento de casca seca do fruto do cafeeiro, de diversos tamanhos, provenientes da má regulação da máquina de benefício.

Fonte: BRASIL, 2003.

Para a classificação oficial do café foi criada uma tabela de equivalência de defeitos, onde pela influência do defeito na bebida, estes recebem pesos diferentes, por exemplo, a casca, o pau, a pedra e o torrão recebem uma classificação por

tamanho, as cascas serão consideradas grandes, ou pequenas, de acordo com o tamanho do café em coco.

De acordo com Bartholo e Guimarães (1997), Matiello (1991) e Illy e Viani (1998), grãos defeituosos influenciam na aparência, torra e sabor final da bebida do café. Os grãos pretos conferem à bebida sabores de “áspero” e cinza; grãos ardidos gosto de azedo; grãos verdes, forte adstringência, amargor e sabor metálico; por sua vez, grãos quebrados e conchas diminuem a acidez. Mal granados, marinheiros, paus pedras e torrões influem diretamente no rendimento da torra e na aparência.

3.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

A composição química do café cru beneficiado está diretamente relacionada a fatores como, espécie, variedade, local da cultura, manejo, beneficiamento e armazenamento, e a interação destes irão conferir ao grão as características de aroma e sabor da bebida (VILELA, 1997).

No café estão presentes centenas de compostos voláteis e não voláteis como ácidos, aldeídos, cetonas, proteínas, aminoácidos, açúcares, ácidos graxos, compostos fenólicos, trigonelina e cafeína (GONÇALVES, 2006). Na Tabela 2 são mostrados os resultados dos estudos de Monteiro e Trugo (2005) para os compostos principais dos grãos crus das espécies arábica e conilon.

Tabela 2 - Composição química de grãos crus das espécies Arábica e Conilon.

COMPONENTES	CAFÉ ARÁBICA	CAFÉ CONILON
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas	4,2	4,4
Ácidos:		
Clorogênicos	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínicos	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Valores expressos em gramas por 100 gramas, em base seca

Fonte: MONTEIRO e TRUGO, 2005.

O café arábica é o de maior aceitação de mercado por apresentar uma bebida mais aromática, de maior dulçor e acidez, e os dados de composição química das espécies (Tabela 2) mostram a maior quantidade de açúcares da espécie arábica comparada à espécie robusta. O teor de sacarose, um dos principais compostos no grão de café cru, varia de 7 para 11% (em base seca) na espécie arábica e de 4 a 7% (em base seca) na espécie conilon. O maior teor de sacarose no café arábica, poderia, parcialmente, explicar o seu *cup quality* (qualidade de xícara) (KY et al., 2001). Os açúcares também influenciam a acidez da bebida uma vez que, durante o processo de torra, são degradados a compostos acídicos, tais como ácidos fórmico, glicólico, acéticos, lácticos, resultando em uma bebida mais ácida que o conilon.

Em estudos realizados por Franca et al. (2005) e Mazzafera (1999), a qualidade da bebida de café possui relação inversa com a quantidade dos grãos defeituosos contidos na matéria-prima, ou seja, bebidas de melhor qualidade estão relacionadas a matérias primas com menores quantidades de defeitos.

Ky et al. (2001) avaliaram o teor de cafeína e, na espécie arábica, o resultado apresentado foi de 0,96% a 1,62%, e, para o conilon de 1,51% a 3,33%. O grão arábica contém em média 1,2% de cafeína, enquanto o conilon apresenta um teor médio de 2,2% (CLARKE e MACRAE, 1985). Os valores estão de acordo com a Tabela 2, e segundo Camargo e Toledo (1998), a quantidade de cafeína em cafés é dependente de uma série de fatores como, variedade da planta, condições de cultivo, crescimento, aspectos genéticos e sazonais. Segundo Moura et al. (2007), a Resolução nº377 – ANVISA, de 26 de Abril de 1999, determina que o valor mínimo de cafeína no café torrado e moído seja de 0,7%, independente da espécie.

Em estudos de Martín, Pablos e González (1999) foi possível diferenciar as espécies arábica e conilon através da determinação dos teores de P, Mn e Cu. Recentemente Grembecka, Malinowska e Szefer (2007) observaram que, ao determinar os teores de Co, Mn, Fe, Cr, Ni, Zn, Cu, Ca, Mg, K, Na, e P, foi possível diferenciar café arábica, conilon, torrado, solúvel e infusões de café. Teores de cafeína e aminoácidos totais também foram utilizados para diferenciar as espécies arábica e conilon (MARTÍN, PABLOS e GONZÁLEZ, 1998).

Ainda de acordo com Martín, Pablos e González (1999), pode-se diferenciar as espécies arábica e conilon pelo aspecto físico dos grãos e, pelo seu tamanho, entretanto o processo de torração dificulta a utilização deste critério visual. Embora a composição química das duas variedades seja semelhante, é possível encontrar parâmetros químicos que podem diferenciá-las.

A qualidade do café também está associada às características físicas dos grãos, sendo a presença de grãos defeituosos, também conhecidos como pretos, verdes e ardidos (PVA), o que mais contribui para aroma e sabor indesejados da bebida final. Estes defeitos são provenientes de procedimentos aplicados durante os processos de colheita e secagem dos frutos (COELHO e PEREIRA, 2002). Devido ao sistema de produção brasileiro, cerca de 20% da produção (mais de 8 milhões de sacas) são considerados grãos defeituosos, e por serem considerados impróprios para o mercado externo, são incorporados à matéria-prima utilizada pela indústria no mercado interno (BANDEIRA *et al*, 2009).

3.6. COMPOSTOS AROMÁTICOS

Com a aplicação de modernas técnicas analíticas, muitos estudos têm sido realizados e um número cada vez maior de compostos aromáticos tem sido identificados no café torrado. No café cru estão os componentes precursores dos aromas do café torrado, que durante o processo de torra sofrem reações químicas, gerando os principais compostos aromáticos, de modo que, apesar das diferenças na composição do café cru e torrado, esta composição influi diretamente no potencial aromático do café torrado (DE MARIA *et al*, 1994).

Enquanto o sabor da bebida preparada a partir de grãos de café torrados pode ser explicada com simplicidade, o aroma tem sido alvo de muitos estudos científicos devido à sua complexidade, e por ser este constituído de um grande número de compostos voláteis que diferenciam a bebida, por apresentarem diferentes concentrações, qualidade aromática, contribuindo assim, de forma muito variada para o resultado final do aroma da bebida. (MOREIRA *et al*, 2000).

O aroma do café é uma mistura complexa de compostos voláteis (cerca de mil compostos já foram identificados), dentre os quais pode-se separar em dois grupos, os heterocíclicos (furanos, pirróis, oxazóis, tiazóis, tiofenos, pirazinas, piridinas) e os compostos classificados como alifáticos, alicíclicos e aromáticos (fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis éteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, anidridos, ésteres, lactonas, aminas e os compostos sulfurados) (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

Alguns termos específicos são adotados para descreverem características aromáticas olfativas percebidas no café. A ICO (2013) faz uma relação dos principais descritores, tais como, doce, floral, terra, queimado, defumado, cinza entre outros que podem ser acessados no *site* desta organização.

Bassoli (2006) faz uma revisão de vários trabalhos quanto aos descritores dos principais compostos aromáticos do café, e, ressalta a importância da concentração dos compostos analisados na descrição olfativa, visto que um mesmo componente aromático, pode em concentrações diferentes, proporcionar percepções olfativas diferenciadas.

As diferenças na composição química entre as espécies arábica e robusta conduzem a diferenças aromáticas na bebida, por exemplo, no caso da espécie robusta, por ter maior quantidade de compostos fenólicos (guaiacol, vinilguaiacol), originados a partir dos ácidos clorogênicos, conferem sabor acre de terra (ILLY e VIANI, 1996).

Bandeira et al. (2009) estudaram os compostos voláteis dos grãos pretos, verdes e ardidos, crus e torrados, de cafés arábica e conilon, e concluíram que é possível a identificação de grãos defeituosos por meio da identificação de compostos específicos dos mesmos.

Estudos recentes observaram que o composto isobutil-metoxi-pirazina apresenta alto valor de odor ativo, e está presente em concentrações sete vezes maiores no café arábica torrado, comparado ao café conilon, o que leva a concluir que são de suma importância para o aroma do café arábica torrado (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

As piridinas são fortemente influenciadas pelo grau de torração do café, e são encontradas em maiores quantidades em cafés submetidos à torrefação intensa (SIVETZ e DESROSIER, 1979). Podem ser geradas pela degradação térmica da trigonelina, por pirólise de aminoácidos, degradação de Strecker ou reação de Maillard (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

De acordo com Sivetz e Desrosier (1979), a piridina é uma das responsáveis pelo aroma desagradável de café torrado “velho”. A 2-metil-piridina, confere sensação adstringente parecido à avelã e a 2,3-dimetil-piridina por odor relacionado ao de borracha e de matéria queimada (MAGA, 1981).

Os compostos fenólicos voláteis apresentam características sensoriais responsáveis pelo amargor e adstringência encontradas no café (CLARKE e MACRAE, 1985).

3.7. PROCESSAMENTO DO CAFÉ

Dois são os processamentos principais do café em relação à forma de consumo, o café torrado e moído e o café solúvel. Ambos se iniciam na seleção, classificação da matéria-prima, sendo os principais itens de classificação para a indústria do café, o tipo da bebida formado e o número de defeitos. Em relação às

etapas dos processos, duas etapas são comuns para ambos os casos, muito importantes para as características das bebidas de café, que são as etapas de “blend” (mistura) e a de torra.

3.7.1. Blend de Matéria-Prima

Usualmente a indústria do café compra a sua matéria-prima levando em consideração o número de defeitos e a bebida, o que torna necessário a mistura ou “blend” destas para obter uma padronização do produto final. Vários lotes de diferentes regiões, fornecedores e espécies, arábica e conilon, podem ser “blendados” para a obtenção de características desejáveis no produto final.

Os “blends” de café surgiram nos grandes países consumidores, desenvolvidos pelos torrefadores europeus e americanos, para diminuir a dependência em relação ao maior produtor mundial (Brasil) e para que houvesse um controle de preços, compensação de sabores de safras diferentes, incorporação de defeitos e suprimir os efeitos econômicos causados pelos acidentes climáticos como geadas, secas e doenças (SILVA, CORTEZ, 1998).

3.7.2. Torra

O processo da torra consiste em submeter os grãos a um aquecimento controlado, onde são desencadeadas uma série de reações exotérmicas que formam o aroma e o sabor do café, e estas reações não devem ultrapassar o ponto adequado para que não se inicie o processo de carbonização (CORTEZ, 2001).

Segundo Sivetz e Desrosier (1979), as mudanças ocorridas durante a torra são resultado da combinação de centenas de compostos resultantes das reações que ocorrem. Reações estas como as de Maillard, degradação de Strecker, caramelização de açúcares, degradação de ácidos clorogênicos, proteínas e polissacarídeos entre outros (SCHWARTZBERG, 1999).

Diferentes graus de torração são praticados em função do mercado onde o produto será consumido. Nos Estados Unidos, são mais apreciados os cafés com

torração de coloração mais clara, já no Brasil, as torras de colorações médias e escuras são as mais apreciadas (TOCI, FARAH e TRUGO, 2006).

Também no Brasil, a maioria dos cafés de baixa qualidade são torrados na coloração escura, pois assim se pode mascarar os defeitos da matéria-prima, conferindo à bebida extremo amargor, sabor de “queimado”, bebida escura e de aroma reduzido (MOURA et al., 2007).

O café cru beneficiado contém metoxi-pirazinas que determinam o seu aroma característico, e estas, por sua vez, são degradadas no processo de torrefação. Assim os compostos voláteis presentes no café torrado não estão presentes no café cru, pois são produzidos durante o processo da torra (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

A degradação da sacarose durante a torra ocorre por pirólise e/ou por reação de Maillard, e dão origem aos furanos que conferem ao café torrado, aroma de caramelo e açúcar queimado. Em café submetidos à torra mais intensa, o 2-hidroximetil-furano aparece em grandes quantidades e é um dos responsáveis pelo sabor amargo, e matéria queimada da bebida (DART e NURSTEN, 1985).

Os pirróis presentes no café torrado podem ser formados a partir das reações de Maillard, degradação de Strecker, pirólise de aminoácidos, ou ainda a degradação da trigonelina (HWANG, HARTMAN, HO C-TANG; 1995), fornecendo à bebida aroma doce e levemente queimado (SHIGEMATSU et al., 1972).

Os compostos fenólicos são conhecidos por suas características antioxidantes *in vitro*; entre eles figuram os ácidos clorogênicos (ACG), que são considerados os mais importantes e os que se apresentam em maior quantidade no café (MONTEIRO e TRUGO, 2005). Os principais grupos de isômeros dos ácidos clorogênicos encontrados no café são os ácidos cafeoilquínicos, os dicafeoilquínicos e os feruloilquínicos (NOGUEIRA e TRUGO, 2003). Em estudos, Clifford e Ohiokpehai (1983) evidenciam que as propriedades adstringentes do ácido dicafeoilquínico influenciam negativamente a aceitabilidade da bebida de café.

Os compostos fenólicos presentes no café cru sofrem redução, com a intensificação do grau de torra (VIGNOLI, 2009; TRUGO e MACRAE, 1986).

Também durante o processo de torração dos grãos de café cru, os compostos fenólicos são intensamente degradados, originando pigmentos e componentes voláteis do aroma, como fenol e vinilguaiacol (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999). A degradação térmica dos ACG resulta em substâncias fenólicas, que

contribuirão para o amargor (CLIFFORD, 1985). Apesar disso, o café é uma das principais fontes de ACG na dieta humana e uma xícara da bebida (200 mL) pode conter cerca de 20-675 mg, dependendo da espécie e das condições de processamento (CLIFFORD, 1999).

Os tipos e concentrações de compostos fenólicos dependem da espécie do café, o conilon apresenta um perfil de compostos fenólicos mais acentuado do que o arábica (GOMES, 2009; DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 2000), resultando no fato de que a presença de compostos fenólicos no café está associada à desvalorização da qualidade sensorial da bebida.

Outro composto bastante importante é a trigonelina, uma base nitrogenada, N-metil betaína, importante para as características de sabor e aroma da bebida de café. Contribui para o aroma por meio da formação de produtos de degradação durante a torra e, entre esses compostos, estão as piridinas e o N-metilpirrol e uma vitamina, a niacina (DE MARIA, MOREIRA e TRUGO, 1999).

De acordo com estudos realizados por Monteiro e Trugo (2005), quanto mais drástico o processo de torração menor será o teor de trigonelina, e esta relação depende do binômio tempo e temperatura.

A trigonelina, assim como os ácidos clorogênicos e a cafeína, são facilmente solubilizadas em água quente, portanto estes compostos estão presentes na bebida do café (GOMES, 2009).

O gosto amargo na bebida é proveniente, principalmente, da cafeína e mais equilibrado nos cafés de melhor qualidade (arábica). O café com intensidade elevada do gosto amargo é proveniente de café de baixa qualidade (conilon) ou de uma torra muito acentuada (PAIS e TEIXEIRA, 2011).

A acidez do grão de café é considerada um atributo importante para a qualidade sensorial do produto, e varia em função do estágio de maturação dos frutos, local de origem, tipo de colheita, forma de processamento, tipo de secagem e condições climáticas durante a colheita e secagem (SIQUEIRA e ABREU, 2006). A acidez do grão torrado é altamente dependente do grau de torra, como mencionado anteriormente.

3.8. TRATAMENTO COM VAPOR E ÁCIDO

Tratamentos prévios a torra são utilizados em grãos de café a fim de obter-se um diferencial na bebida. Submeter os grãos ao contato com vapor de água tem sido uma técnica estudada para aprimorar *blends* de café bem como diferenciar a bebida produzida por estes grãos após a torra (BAGGENSTOSS et al. 2008).

Cafés da espécie arábica e robusta de diferentes origens foram tratados com vapor e estudados quanto aos seus constituintes, apresentando diferenças significativas, principalmente quanto ao teor de carboidratos e amino ácidos quando comparados às amostras sem o tratamento. Foram submetidas a um tratamento com vapor de água, em diferentes pressões e seus teores de frutose, e glicose, apresentaram um aumento após a análise da composição dos grãos. Uma relação direta com a variação da pressão e a espécie também foi identificada (LUGER; STEINHART, 1995).

Grãos de café robusta submetidos a contato com vapor em recipiente sob pressão, após torrados, poderão ser adicionados aos grãos de café arábica para composição de *blend* sem comprometer a qualidade da bebida final (DAR et al, 1985). Becker et al. (1991) tratou de grãos de café robusta com vapor por 60 a 120 minutos sob pressão de 3 a 4 Bar, obtendo melhora na qualidade da bebida, justificada pela eliminação da substância 2-metilisoborneol, responsável pelos sabores de “*bolor*” e “*terra*”.

Grãos de café robusta podem ser tratados com vapor a baixas pressões introduzindo-se a este tratamento um, ou mais, ácidos orgânicos tais como, ácido acético, propiônico, butírico entre outros encontrados no café, e resultam em uma bebida de melhor qualidade, mais próxima da bebida obtida com café da espécie arábica (SARA LEE, 1993).

Em outro estudo, grãos de café da espécie robusta que apresentavam baixa qualidade da bebida foram, tratados com vapor em dois estágios; no primeiro estágio, o contato com o vapor elevou a umidade dos grãos a valores próximos a 25%, em peso, com a finalidade de aquecer e umedecer os grãos, e, no segundo estágio, o contato promoveu a melhora da qualidade da bebida produzida por estes

grãos, que apresentavam sabores e aroma desagradáveis (GENERAL FOODS CORP, 1987).

Por sua vez Baggenstoss et al. (2008) estudaram o comportamento da torra em cafés com diferentes umidades e cafés tratados com vapor, após verificação dos resultados analisados quanto à cor de torra, perda de compostos orgânicos e concentração de compostos aromáticos, evidenciou que o tratamento com vapor afeta diretamente o comportamento da torra; principalmente, por extrair alguns dos precursores importantes para a formação do aroma. O café tratado atingiu rapidamente a cor de torra desejada e a análise dos resultados dos compostos aromáticos evidenciaram significativas diferenças quando comparados com café não tratados. Neste estudo utilizou-se pressão de vapor de 2,0 Bar por 6,0 minutos de contato com os grãos de café.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

Os grãos crus beneficiados de café da espécie conilon, obtida através da Cia Iguazu de Café Solúvel S.A., localizada no município de Cornélio Procópio – PR. A matéria-prima foi adquirida em Janeiro de 2012.

Os reagentes utilizados no experimento foram:

- Metanol, grau HPLC, marca Merck
- Ácido acético glacial, pureza 99,9%
- Ácido acético P.A.
- Água Mili-Q ultra pura
- Padrões Cromatográficos:
 - Cafeína anidra, grau HPLC, pureza 99,0%, marca Fluka
 - Ácido clorogênico, grau HPLC, pureza 95%, marca Sigma Aldrich

4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Uma quantidade de 30 Kg de café foi retirada de um lote de recebimento, e uma amostra de 300 gramas foi classificada quanto ao número de defeitos de acordo com a Instrução Normativa nº. 8 de 11 de junho de 2003, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2003).

Amostras de 500 gramas dos 30 Kg iniciais, foram utilizadas para o desenvolvimento do tratamento proposto bem como para as análises. Todas as amostras foram mantidas em sacos herméticos dentro de câmara fria com temperatura controlada entre -25 e -20 °C.

4.3. EQUIPAMENTO PARA TRATAMENTO COM VAPOR

Para o tratamento das amostras foi utilizado equipamento desenvolvido internamente na Cia Iguçu, constituído de um tubo de inox padrão AISI, de diâmetro externo 50,8 mm e espessura de parede de 1,5 milímetros com conexões roscadas do tipo SMS nas extremidades, sendo que na saída inferior a conexão suporta uma chapa perfurada que permite a saída de vapor para o ambiente, tubulação de vapor saturado gerado pela caldeira de biomassa com controle de pressão constituído de uma malha com válvula controladora de ajuste de pressão e indicador digital.

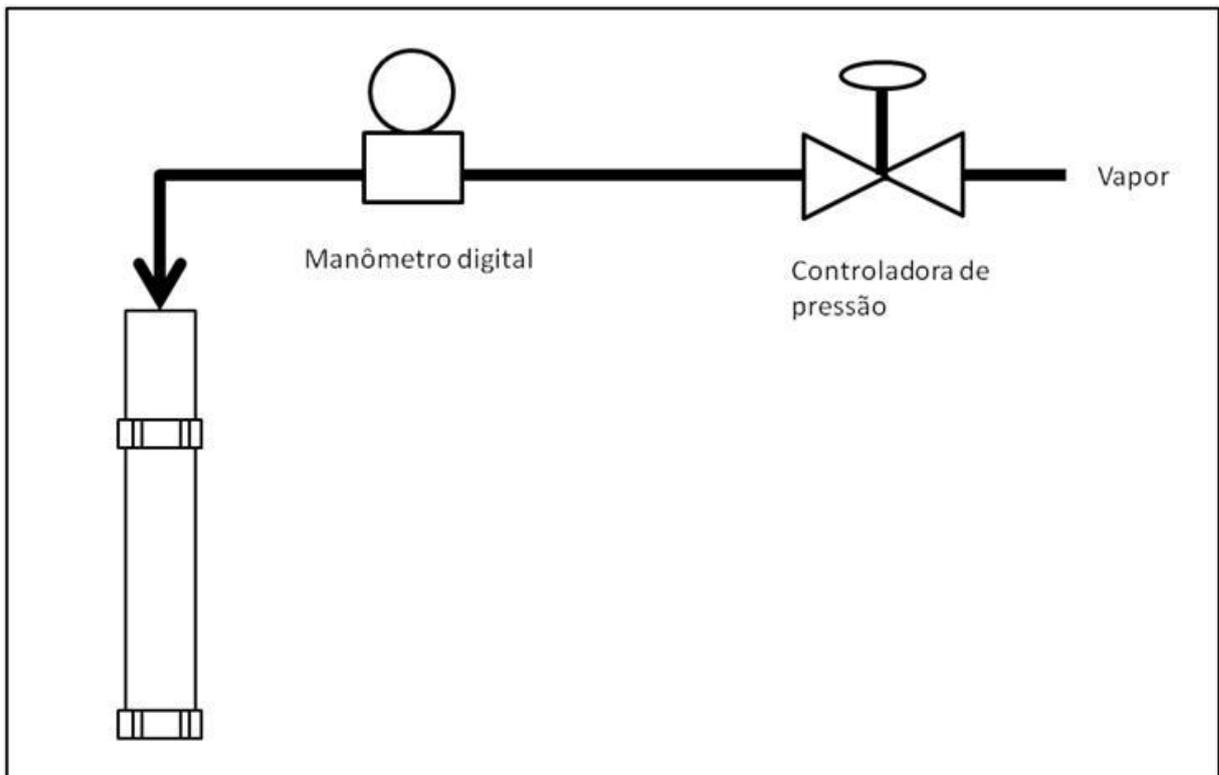


Figura 4 – Esquema do equipamento desenvolvido para o tratamento dos grãos.

4.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De modo a verificar a influência de parâmetros do processo sobre as características físico-químicas do café, um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), com três repetições no ponto central, foi gerado pelo programa Statistica for Windows 10.0 (Tabelas 3 e 4).

As variáveis independentes, e codificadas na Tabela 3, foram definidas de acordo com a capacidade do equipamento desenvolvido para a realização do experimento, sendo elas: a pressão de vapor que variou entre 0,66 e 2,34 Bar, a concentração do ácido de 0 a 6,9% (v/v) e o tempo de contato entre os grãos e o vapor, de 6,6 a 23,4 minutos. O tempo de contato da solução ácida com os grãos de café foi fixado em 10 minutos, ou seja, os grãos foram umedecidos na proporção de 200 mL de solução ácida por 500 g de grãos de café e mantidos desta forma por 10 minutos até serem submetidos aos tratamentos propostos.

Tabela 3 - Delineamento composto central rotacional (DCCR), com as variáveis codificadas.

Teste	Contato com vapor (min)	Conc. Ácido (v/v%)	Pressão de vapor (BAR)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15(C)	0	0	0
16(C)	0	0	0
17(C)	0	0	0

(C) – Indicam os pontos centrais

Na Tabela 4 são apresentados os valores reais utilizados para os testes do delineamento.

Tabela 4 - Delineamento composto central rotacional (DCCR) com as variáveis reais.

Teste	Contato com vapor (min)	Conc. Ácido (v/v%)	Pressão de vapor (BAR)
1	10,0	1,40	1,00
2	10,0	1,40	2,00
3	10,0	5,50	1,00
4	10,0	5,50	2,00
5	20,0	1,40	1,00
6	20,0	1,40	2,00
7	20,0	5,50	1,00
8	20,0	5,50	2,00
9	6,6	3,45	1,50
10	23,4	3,45	1,50
11	15,0	0,00	1,50
12	15,0	6,90	1,50
13	15,0	3,45	0,66
14	15,0	3,45	2,34
15(C)	15,0	3,45	1,50
16(C)	15,0	3,45	1,50
17(C)	15,0	3,45	1,50

(C) – Indicam os pontos centrais

4.4.1. Torra

Todas as amostras foram torradas em torrador a gás da marca ROD BEL utilizado para classificação de matérias primas disponível no laboratório de Desenvolvimento de Produtos da empresa Café Iguazu. As amostras foram torradas para atingirem o ponto de torra praticado por provadores (*experts*), que utilizam um grau de torra clara para média, e que este grau de torra facilita a identificação de determinados sabores da bebida, principalmente os provocados pelos grãos defeituosos (SANTOS, 2010).

Uma referência de cor visual foi utilizada para comparação e proximidade do grau de torração das amostras.

4.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.5.1. Acidez Titulável

A análise foi realizada com os grãos torrados. Os resultados foram expressos em mL de NaOH 0,1N/100g de amostra em base seca (AOAC, 1997). As análises foram realizadas em triplicata.

4.5.2. pH

O pH foi medido por potenciômetro devidamente calibrado com solução tampão comercial de pH 4,00 e pH 7,00. As análises foram realizadas em triplicata de acordo com método descrito por MAZZAFERA (1999), pesando-se 2,25 gramas de café e misturando-se com água a 80°C. Após resfriamento, fez-se a leitura de pH.

4.5.3. Determinação da Umidade

Para a determinação de umidade pesou-se 5g de café (cru ou torrado) em placas de petri previamente taradas, e manteve-se a 105°C até peso constante. Os resultados foram expressos em porcentagem de massa.

4.5.4. Determinação de Polifenóis Totais e Cafeína dos Grãos Torrados

As análises de polifenóis totais e cafeína foram realizadas utilizando Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC), equipado com coluna 4,6 x 250 mm, Spherisorb ODS2 (Waters, EUA), com partículas esféricas de 5 µm. As soluções de eluição utilizadas foram ácido acético 5% (A) e acetonitrila (B), da seguinte forma:

- de 0 – 5 minutos, 4% de B; 5 – 10 minutos, 10% de B; 10 – 30 minutos, 10% de B; 30 – 40 minutos, 0% de B; 40 – 50 minutos, 4% de B

- fluxo de 0,8 mL/minuto

As análises foram realizadas nos grãos de café torrados. Estes foram moídos e peneirados em malha 0,35 mm, pesadas 2,0000 g de amostra e adicionados 200 mL de água fervente mantendo-se a ebulição por 5 minutos. Após resfriamento em temperatura ambiente a solução foi filtrada em papel de filtro comum em um balão volumétrico de 500 mL, seu volume foi completado com água ultra pura. Foram então retiradas alíquotas e filtradas em filtro de 0,22 μm que foram transferidos para vial de 1,5 mL para injeção no cromatógrafo.

A cafeína foi detectada em 272 nm, e polifenóis em 320 nm, sendo a quantificação realizada seguindo curvas padrões de calibração (VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2012).

4.5.5. Determinação dos Compostos Aromáticos

Os compostos aromáticos dos grãos torrados para cada uma das amostras geradas pelos testes foram analisados através de metodologia analítica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), de acordo com Viegas e Bassoli (2007). As análises foram realizadas no sistema Agilent 6890N com varredura de 35 a 400 u.m.a., coluna capilar HP-Innowax (60m x 320 μm x 0,25 μm), com injetor operando em 250°C. A programação do forno foi feita nas condições de temperatura inicial de 40°C por 5 minutos, de 40 a 60°C aumentando-se 4°C por minuto e espera de 5 minutos, de 60 a 240°C aumentando-se 8 °C por minuto e 3 minutos de espera. O gás de arraste utilizado foi Hélio analítico a um fluxo de 1,2 mL/min.

O detector de massas foi operado com energia de ionização de 70 eV, fonte de íons em 230°C, temperatura do quadripolo 150°C e temperatura da interface 280°C. Os resultados obtidos foram analisados com programa MSD Chemstation juntamente com biblioteca NIST/2002.

As amostras de café torrado foram moídas, peneiradas (0,35 mm), pesadas em balança analítica, transferidas para os frascos de headspace (Agilent 20 mL) e foram imediatamente selados com septo de silicone.

Os frascos foram mantidos em temperatura constante de 70°C até o equilíbrio. O septo foi perfurado e a fibra permaneceu por 30 minutos em contato com o headspace. A mesma foi inserida diretamente no injetor do GC/MS para dessorção térmica e transferência dos voláteis para a coluna cromatográfica.

4.5.6. Cor de Torra

A cor de torra foi determinada por meio de equipamento de leitura dos parâmetros de cor L* a b, da marca Konica Minolta modelo CR400/410. As análises foram realizadas em triplicata.

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram tratados em programa de análise estatística (StatSoft, Inc. (2011). STATISTICA (data analysis software system), version 10) aplicando-se ANOVA e através das superfícies de resposta e curvas de contorno obtidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CLASSIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Seguindo a metodologia de classificação oficial do MAPA (2003) obteve-se um total de 452 defeitos, e 276 quando considerados apenas grãos pretos verdes e ardidos (PVA), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação de defeitos.

Equivalência	Defeito	Número	% massa
1 -	Grão preto	78	2,21
1 -	Pedra, pau, ou torrão grande	0	0
1 -	Pedra, pau, ou torrão regular	0	0
1 -	Pedra, pau, ou torrão pequeno	0	0
1 -	Côco	12	0,32
1 -	Casca grande	0	0
2 -	Ardidos	168	8,18
2 -	Marinheiros	0	0
2/3 -	Cascas pequenas	25	0,8
2/5 -	Brocados	25	2,9
3 -	Conchas		0
5 -	Verdes	30	3,67
5 -	Quebrados	84	7,1
5 -	Chôchos ou mal granados	30	2,1
TOTAL		452	27,28
		PVA =	276

5.2. DETERMINAÇÃO DA COR DE TORRA

Os valores de luminosidade (L*) obtidos da medida de cor das amostras torradas estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do parâmetro de luminosidade (L*) em análise de cor de torra dos grãos¹.

Experimento	L*
1	32,88 ^g ± 0,20
2	29,90 ^{a b c} ± 0,07
3	29,15 ^a ± 0,28
4	29,96 ^{a b c} ± 0,15
5	29,66 ^{a b c} ± 0,16
6	30,10 ^{b c} ± 0,08
7	31,22 ^{d e} ± 0,51
8	29,73 ^{a b c} ± 0,24
9	31,51 ^{e f} ± 0,69
10	32,25 ^{f g} ± 0,55
11	32,57 ^g ± 0,14
12	30,46 ^{c d} ± 0,24
13	29,70 ^{a b c} ± 0,20
14	33,89 ^h ± 0,15
15(C)	32,48 ^g ± 0,10
16(C)	33,83 ^h ± 0,19
17(C)	29,38 ^{a b} ± 0,07

¹Valores médios de três repetições com três determinações cada ± desvio padrão (C) – Indicam os pontos centrais.

Letras distintas na mesma coluna indicam diferenças estatísticas pelo teste de Tukey (p<0,05).

A torrefação dos grãos não é um processo fácil e requer total atenção para que não leve a queima dos grãos. Apesar dos consumidores brasileiros preferirem uma torra escura, nas análises sensoriais deve-se realizar a torra branca. No entanto, existem divergências entre os pesquisadores em definir o que é uma torra branca, média ou escura. De acordo com Martins (2008) o valor de L* é inversamente proporcional ao grau de torra, este mesmo autor observou em grãos torrados de café da espécie conilon, valores para L* de 28,84 para torra clara, 18,67 para torra média, e 14,53 para torra escura. Em referência a este estudo, os resultados obtidos neste trabalho indicam uma torração clara, apesar de os resultados para L* obtidos terem apresentado pelo teste de Tukey a 5% oito diferentes níveis de cor de torra.

5.3. ANÁLISE DOS POLIFENÓIS TOTAIS, pH, ACIDEZ TITULÁVEL E CAFEÍNA

Os resultados obtidos para teor de polifenóis (g/100g de amostra seca), pH, acidez titulável (mL de NaOH 0,1N/100g de amostra seca) e cafeína (g/100g de amostra seca) estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de polifenóis, pH¹, acidez titulável¹ e cafeína.

Amostra	Polifenóis	pH	Acidez titulável	Cafeína
1	3,39	5,68 ± 0,010	225,60 ± 2,26	2,07
2	2,67	5,80 ± 0,005	203,05 ± 2,19	2,12
3	2,76	5,88 ± 0,005	210,80 ± 2,19	2,46
4	2,74	5,67 ± 0,010	163,20 ± 4,80	2,19
5	2,79	5,91 ± 0,015	199,95 ± 3,80	2,15
6	2,93	5,80 ± 0,005	144,00 ± 3,91	2,09
7	3,67	5,81 ± 0,005	186,00 ± 6,98	2,07
8	2,74	5,69 ± 0,050	148,80 ± 4,80	2,08
9	2,10	5,67 ± 0,035	151,20 ± 2,40	2,19
10	3,20	5,54 ± 0,060	168,00 ± 4,41	2,11
11	2,96	5,61 ± 0,007	184,45 ± 2,19	2,22
12	2,95	5,69 ± 0,005	232,80 ± 2,40	2,27
13	2,76	5,76 ± 0,012	228,00 ± 2,40	2,35
14	3,96	5,71 ± 0,008	223,20 ± 2,40	2,20
15(C)	3,81	5,62 ± 0,010	230,40 ± 2,26	2,26
16(C)	4,29	5,56 ± 0,012	228,00 ± 2,40	2,21
17(C)	2,90	5,60 ± 0,021	226,80 ± 2,82	2,40

¹Valores médios de três repetições com três determinações cada ± desvio padrão
c – Indicam os pontos centrais.

Os resultados obtidos mostrados na Tabela 7, estão de acordo com a literatura. Estudos realizados por Alves et al. (2006), que analisaram grãos de café conilon em torração clara e observaram valores de 2,01 (g/100g de amostra) para a análise de polifenóis (5-ACQ) e 2,25 (g/100g de amostra) para cafeína. Fernandes et al. (2003), estudou café conilon com torração média e obteve valores médios de acidez titulável de 177,22 (mL de NaOH 0,1N/100g amostra), e 5,93 para pH destas mesmas amostras. Os resultados divergentes foram influenciados pelo tratamento e grau de torra aplicados.

5.3.1. Análise Estatística dos Resultados de Polifenóis Totais, pH, Acidez Titulável e Cafeína.

A partir da análise de variância (ANOVA) para os compostos analisados, gerou-se a Tabela 8 que agrupa os valores de F calculado para a regressão, a falta de ajuste e o coeficiente de determinação (R^2) para, teor de polifenóis totais, pH, acidez titulável e cafeína, a serem discutidos sobre o nível de significância do modelo.

Tabela 8 - Teste F para polifenóis, pH, acidez titulável e cafeína.

Análise	Teste F		Significância (95%)		R^2
	F regressão	F falta de ajuste	Regressão	Falta de ajuste	
Polifenóis	0,70	0,64	Não	Não	0,4748
Acidez tit.	1,85	296,31	Não	Sim	0,7040
pH	1,11	15,63	Não	Não	0,5885
Cafeína	2,06	0,82	Não	Não	0,7263

Pelos dados da Tabela 8 observou-se que os valores de F calculado para todos os compostos analisados não foram significativos, ou seja, não foram 3,5 vezes maiores que o valor tabelado ($F_{\text{tab } 9,7} = 3,29$), assim o modelo não pode ser assumido como preditivo, e, para o caso específico da acidez titulável, o fato de termos utilizado ácido acético, influenciou esta análise, uma vez que o F calculado para falta de ajuste foi significativo ($F_{\text{tab } 5,2} = 5,79$). Com os resultados obtidos para estes compostos, foi gerada uma Tabela de correlação dos dados para verificação da influência da cor de torra sobre estes.

Para cafeína obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,7263, (Tabela 8) mostrando que 72,63% dos resultados podem ser explicados pelo modelo. O mesmo vale para acidez titulável que apresentou 70,40% dos resultados explicados pelo modelo. Permitindo assim a elaboração de superfícies de respostas para obtenção de um indicativo da influência do tratamento (Figuras 5 a 16).

Para os resultados de polifenóis e pH não foram gerados gráficos de superfície devido aos mesmos terem apresentados valores baixos (menores que 0,7000) para o coeficiente de determinação R^2 .

Tabela 9 – Correlação dos parâmetros físico-químicos com a cor de torra.

	Polifenóis	Acidez tit.	pH	Cafeína	L*
Polifenóis	1,0000 - - -				
Acidez tit.	0,4836 0,049	1,0000 - - -			
pH	- 0,3211 0,209	- 0,0675 0,797	1,0000 - - -		
Cafeína	- 0,1285 0,623	0,5173 0,033	- 0,0011 0,997	1,0000 - - -	
L*	0,7281 0,001	0,2249 0,385	- 0,5644 0,018	- 0,2913 0,257	1,0000 - - -

Os resultados apresentados na Tabela 9 indicaram que a variação do grau de torra influenciou os resultados de polifenóis e pH, ao nível de significância de 95%.

Pelos dados apresentados na Tabela 9, verifica-se que a interação entre a cor de torra (L*), polifenóis e pH foi significativa para o teste t, pois apresentaram valores de p menores que 0,05, e os coeficientes de regressão foram de 0,7281 para polifenóis e -0,5644 para pH, mostrando, assim, uma relação diretamente proporcional para polifenóis e inversamente proporcional para pH. Estudos de Morais et al. (2009) mostraram que existe uma redução dos ácidos clorogênicos quando se acentuou o grau de torra, e Moura et al. (2007) observou que quanto maior era o grau de torra maior também era o pH das amostras analisadas. Isto explica que o modelo não foi significativo no teste F, pois estes resultados foram influenciados pelo grau de torra e a correlação obtida entre eles está de acordo com a literatura quando se refere a aumento e ou redução com relação ao grau de torra.

A cafeína por ser termoestável, não sofreu influência do grau de torra, como pode ser observado nos resultados da Tabela 9, uma vez que não houve interação significativa entre L* e os resultados de cafeína, Monteiro e Trugo (2005) realizaram estudos em diferentes marcas comerciais de café observando uma variação no teor de cafeína e explicaram esta variação pela diferença genética e de qualidade dos grãos.

5.3.2. Superfícies de Resposta para Acidez Titulável

Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para acidez titulável estão apresentados a seguir nas figuras de 5 à 10. As Figuras 5 e 6 apresentam respectivamente, a superfície de resposta e curva de contorno para a variável acidez titulável em função da concentração de ácido (%v/v) e do tempo de passagem de vapor (minutos), e pressão de vapor fixada em 1,5 Bar.

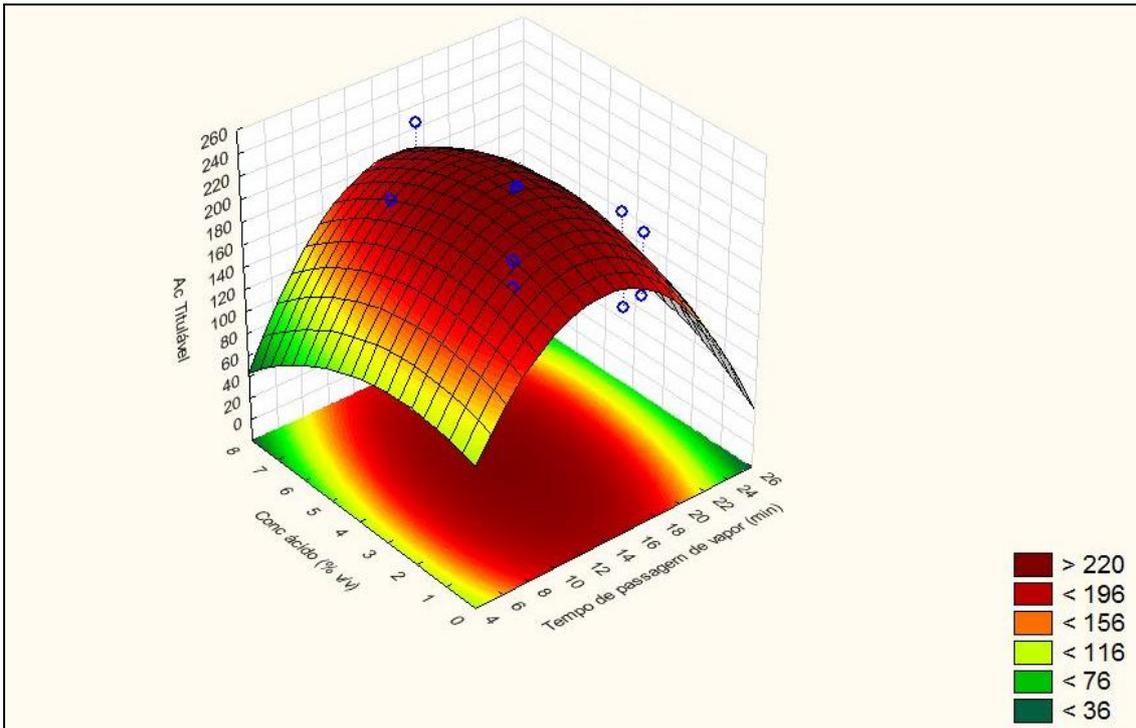


Figura 5 – Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

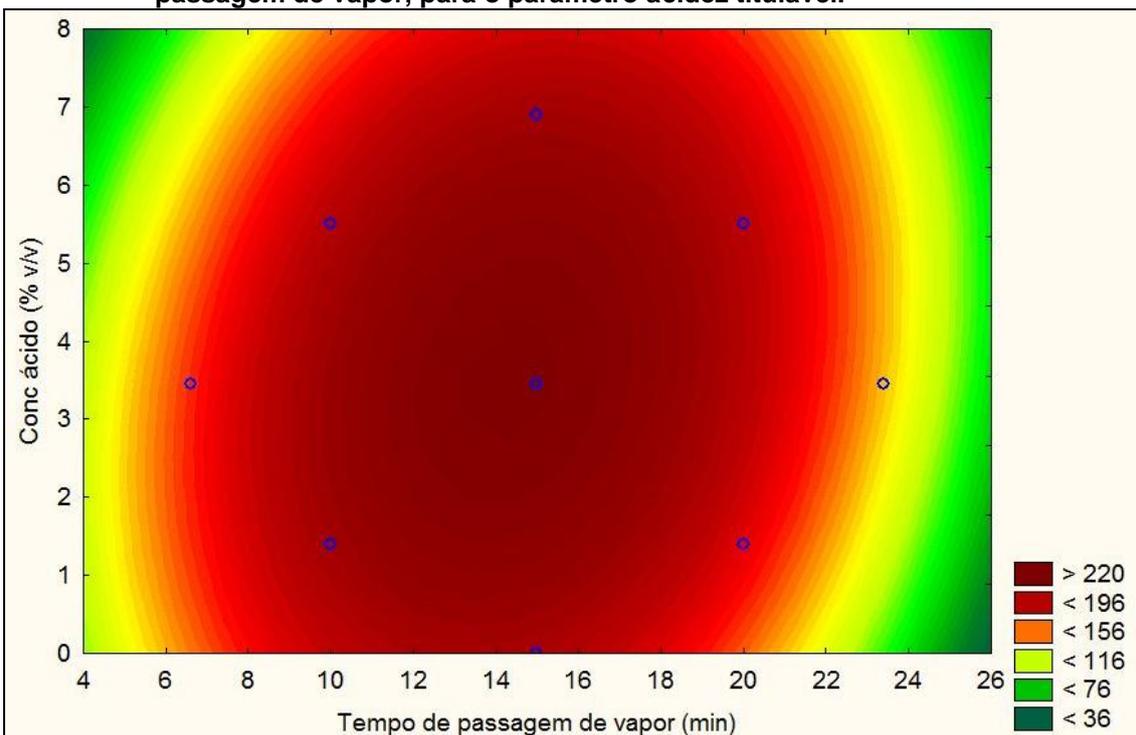


Figura 6 – Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

Pela análise das Figuras 5 e 6, verificou-se que nas condições intermediárias de concentração de ácido (entre 3 a 4% v/v) e tempo de contato com o vapor (13 a 15 minutos), atinge-se o máximo da acidez titulável. Os valores mínimos de acidez titulável são obtidos quando ocorrem o aumento da

concentração de ácido e tempo de passagem de vapor, de forma individual ou conjunta.

As figuras 7 e 8, apresentam a superfície de resposta e curva de contorno para a variável acidez titulável em função da pressão de vapor (Bar) e concentração de ácido (%v/v), com tempo de passagem de vapor fixado em 15 minutos.

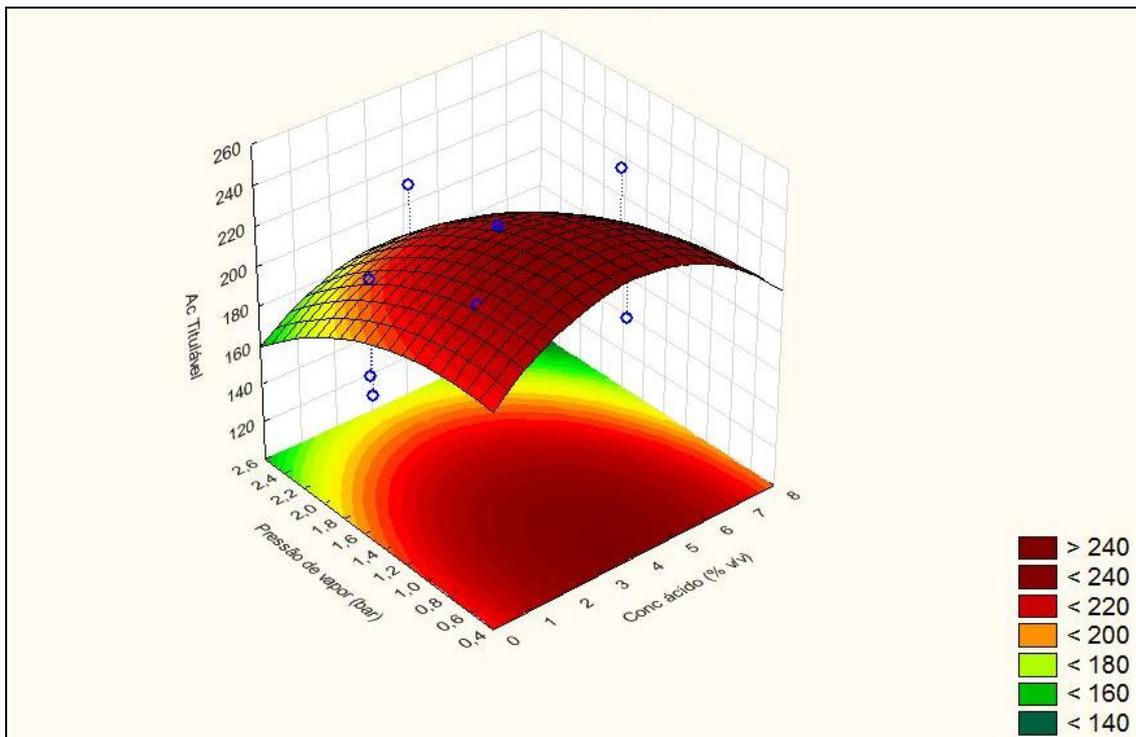


Figura 7 – Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

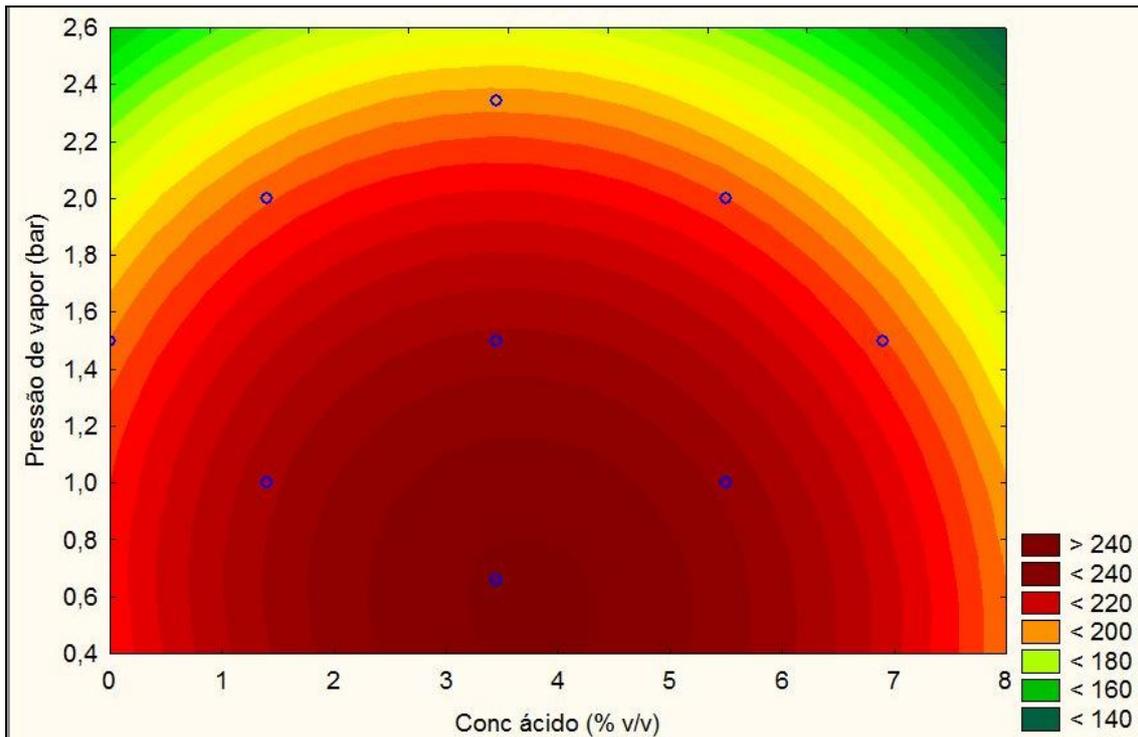


Figura 8 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

As Figuras 7 e 8 mostraram uma maior influência da concentração do ácido comparada à pressão de vapor na maximização da acidez titulável, o máximo de acidez titulável é obtido em concentrações entre 3 a 5%, os valores mínimos para acidez titulável são indicados pelo aumento da pressão de vapor.

As figuras 9 e 10, apresentam a superfície de resposta e curva de contorno para a variável acidez titulável em função da pressão de vapor (Bar) e tempo de passagem de vapor (minutos), a concentração de ácido foi fixada em 3,45%.

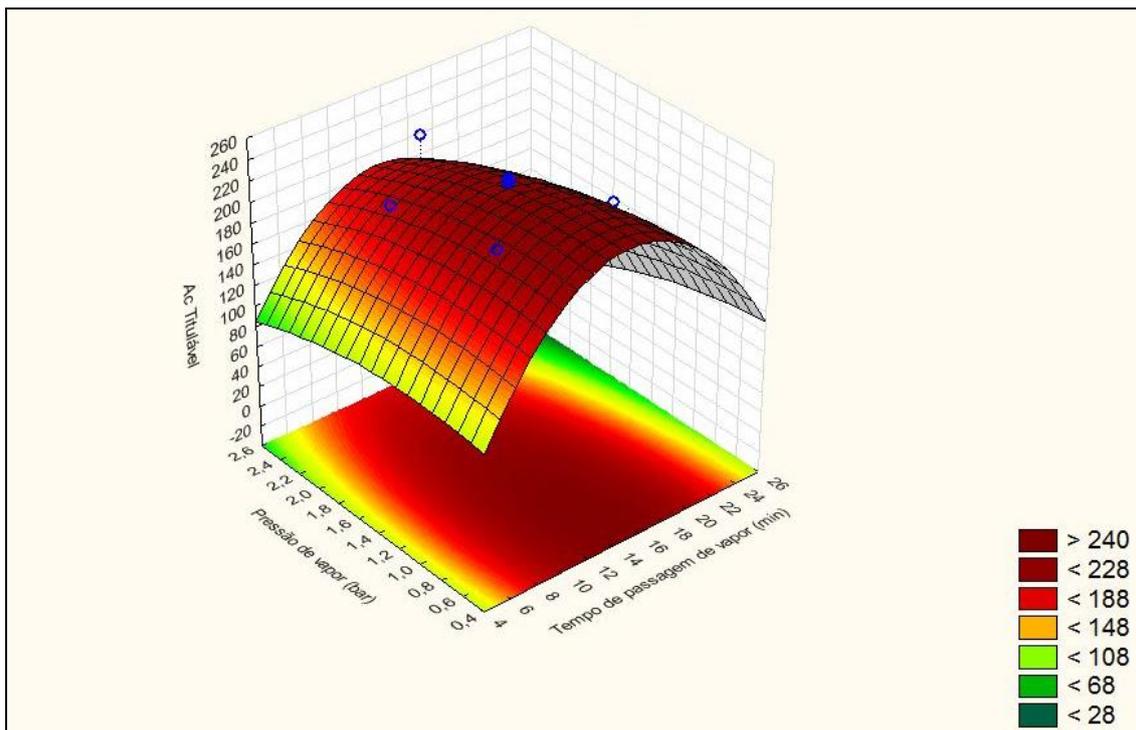


Figura 9 – Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

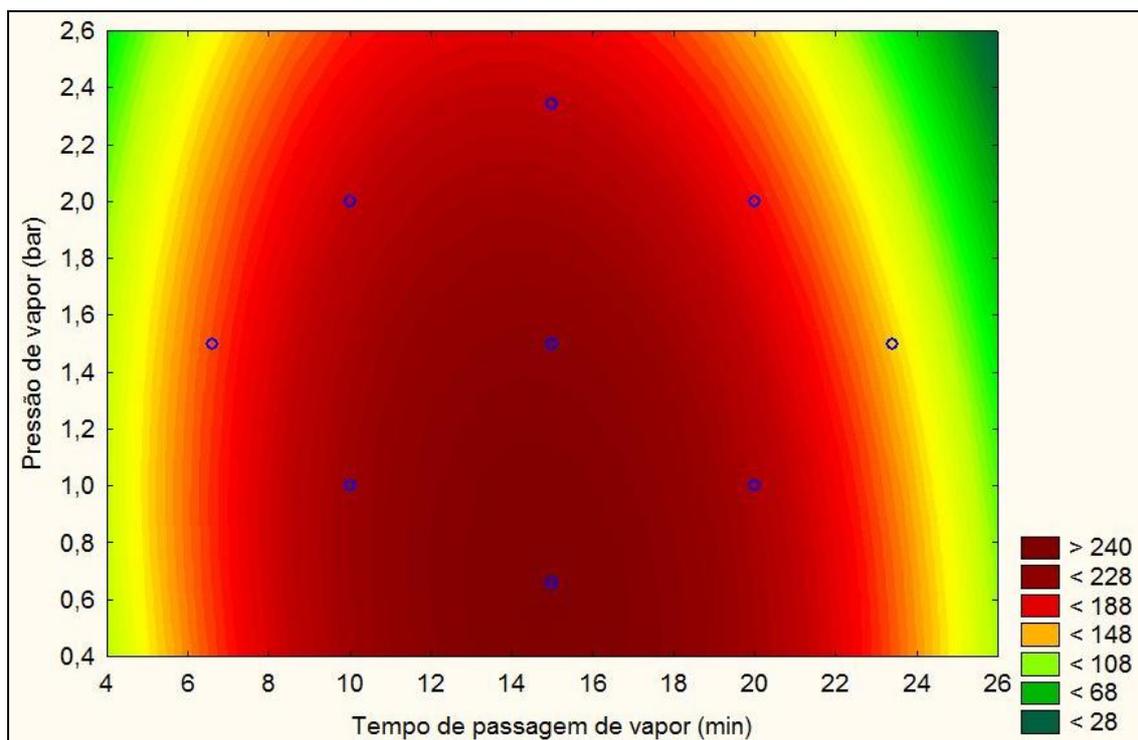


Figura 10 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro acidez titulável.

Analisando as Figuras 9 e 10, observou-se que o tempo de passagem de vapor contribuiu para o aumento dos valores de acidez titulável, tendo obtido os valores máximos nos tempos entre 14 a 16 minutos para todos os valores de pressão, em pressões mais altas a acidez sofreu redução.

Segundo Carvalho et al. (1994), a acidez dos grãos de café beneficiado tem relação inversa com a qualidade do café. Estes mesmos autores detectaram maior acidez em cafés de pior qualidade. A acidez analisada em grãos torrados mostrou ser dependente do grau de torra (SIQUEIRA & ABREU, 2006; CLIFFORD, 1985). De acordo com a análise estatística realizada observou-se que a acidez titulável não foi dependente do grau de torra, portanto o comportamento obtido foi provocado pelo tratamento aplicado.

Moura et al. (2007) em amostras de café torrado com diferentes graus de torra, observaram, valores diferenciados de acidez. Em amostras com grau de torra escura (45° Agtron) obtiveram valores de acidez de 96 mL de NaOH 0,1N/100 g amostra, nas amostras com o grau de torra clara (> 95° Agtron), 194,7 mL de NaOH 0,1N/100g amostra.

Observou-se pela análise das superfícies de resposta obtidas que o tratamento provocou alterações na acidez titulável, e os resultados para máximo de acidez titulável foi obtida na de pressão de vapor 0,58 Bar, tempo de 14,9 minutos e concentração do ácido em 3,73 %v/v, e os valores mínimos de acidez titulável foram observados para pressão de vapor altas (acima de 2,0 Bar), concentrações de ácido acima de 5,0% v/v e tempo de passagem de vapor acima de 22 minutos. Por meio do tratamento de cafés com vapor e ácido acético é possível reduzir a acidez e provocar alterações na bebida de café.

5.3.3. Superfície de Resposta para cafeína

As Figuras de 11 a 16 referem-se as superfícies de resposta geradas a partir dos resultados de cafeína.

As figuras 11 e 12 apresentam os gráficos de superfície de resposta e curva de contorno para a variável cafeína em função da concentração de ácido (%v/v) e tempo de passagem de vapor (minutos) respectivamente, sendo fixada a pressão de vapor em 1,5 Bar.

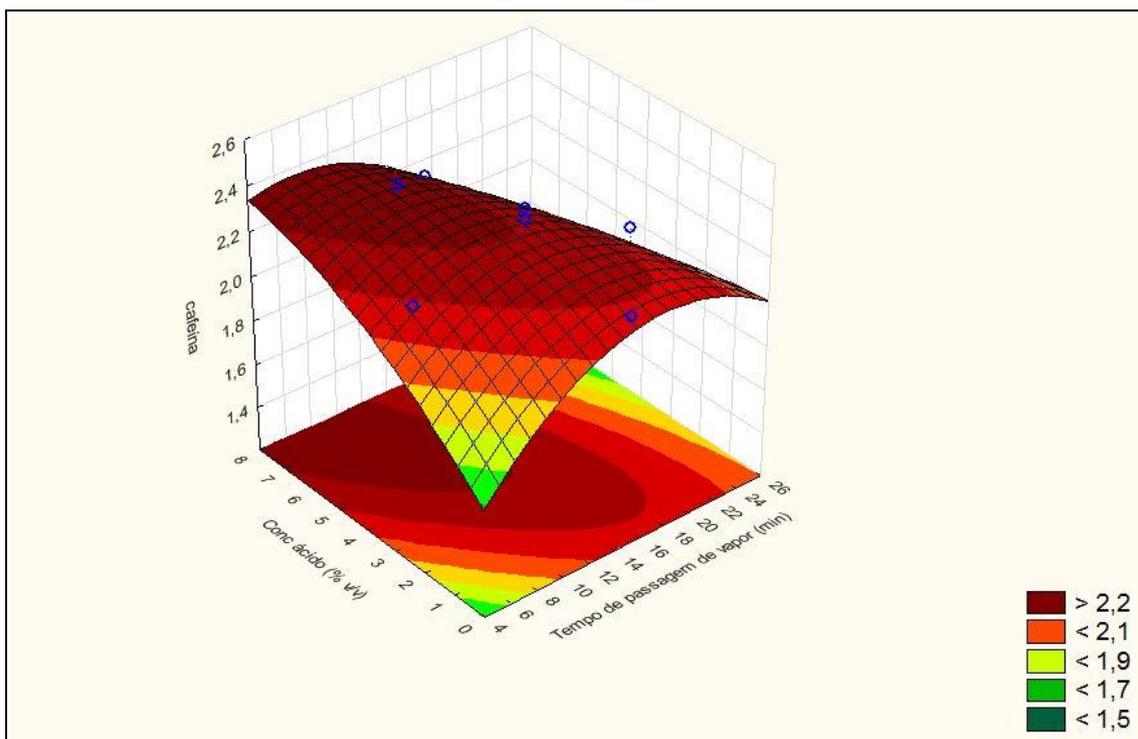


Figura 11 - Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro cafeína.

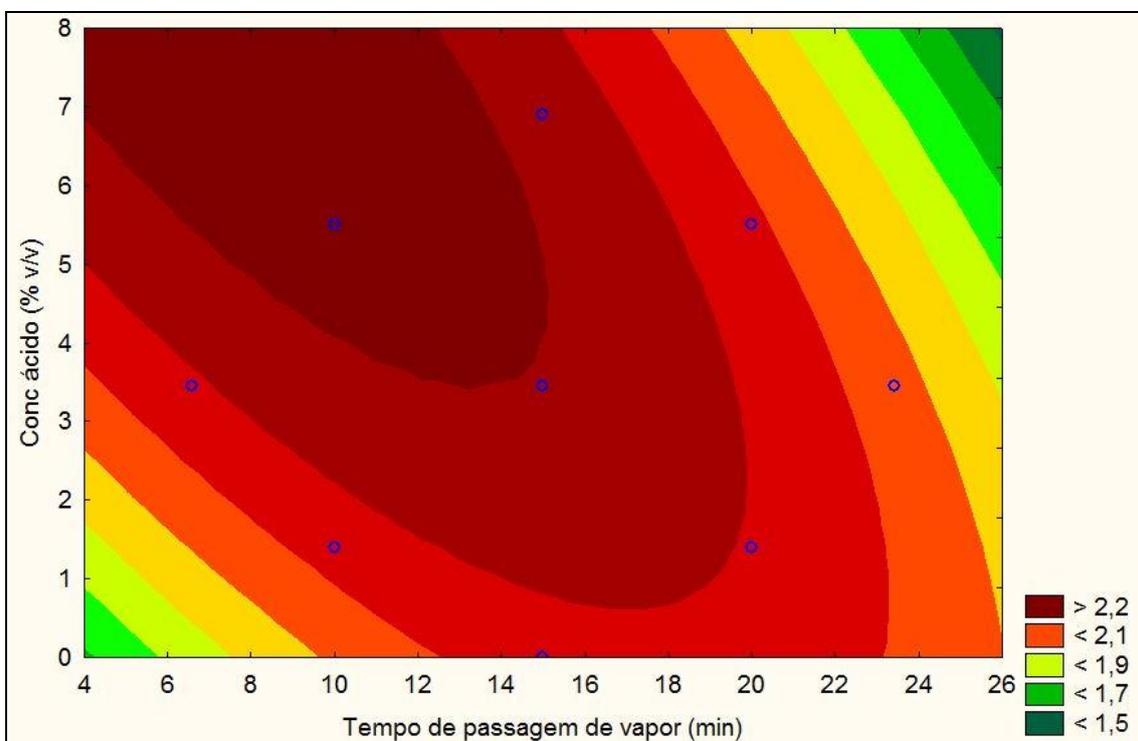


Figura 12 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por tempo de passagem de vapor, para o parâmetro cafeína.

Das Figuras 11 e 12 percebeu-se uma indicação para maximização da cafeína entre os valores de concentração de ácido entre 4,0 a 8,0% v/v e tempo de contato com o vapor entre 4 a 15 minutos. Mesmo em concentrações altas de ácido, quando o tempo de contato foi aumentado ocorreu diminuição do teor de cafeína, isto deve-se a ocorrência da solubilização da mesma pelo vapor condensado em contato com os grãos.

As figuras 13 e 14 apresentam os gráficos de superfície de resposta e curva de contorno para a variável cafeína em função da pressão de vapor e concentração de ácido (%v/v) respectivamente, sendo o tempo de contato com o vapor fixado em 15 minutos.

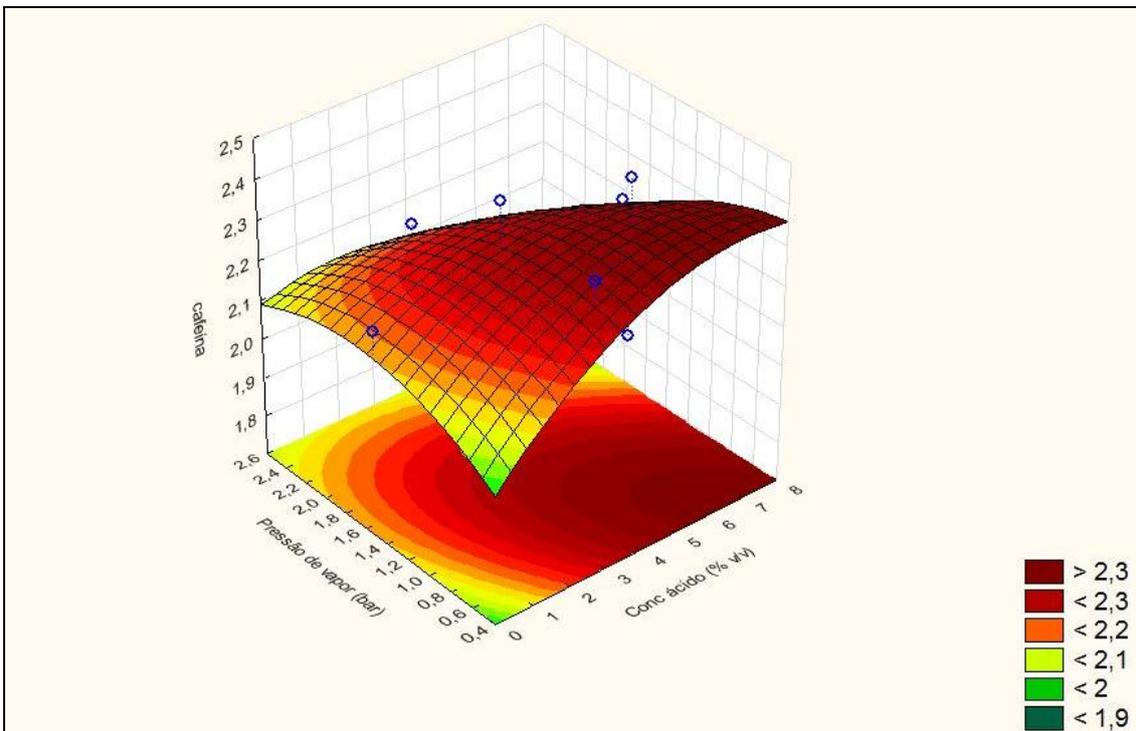


Figura 13 - Gráfico da superfície de resposta de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.

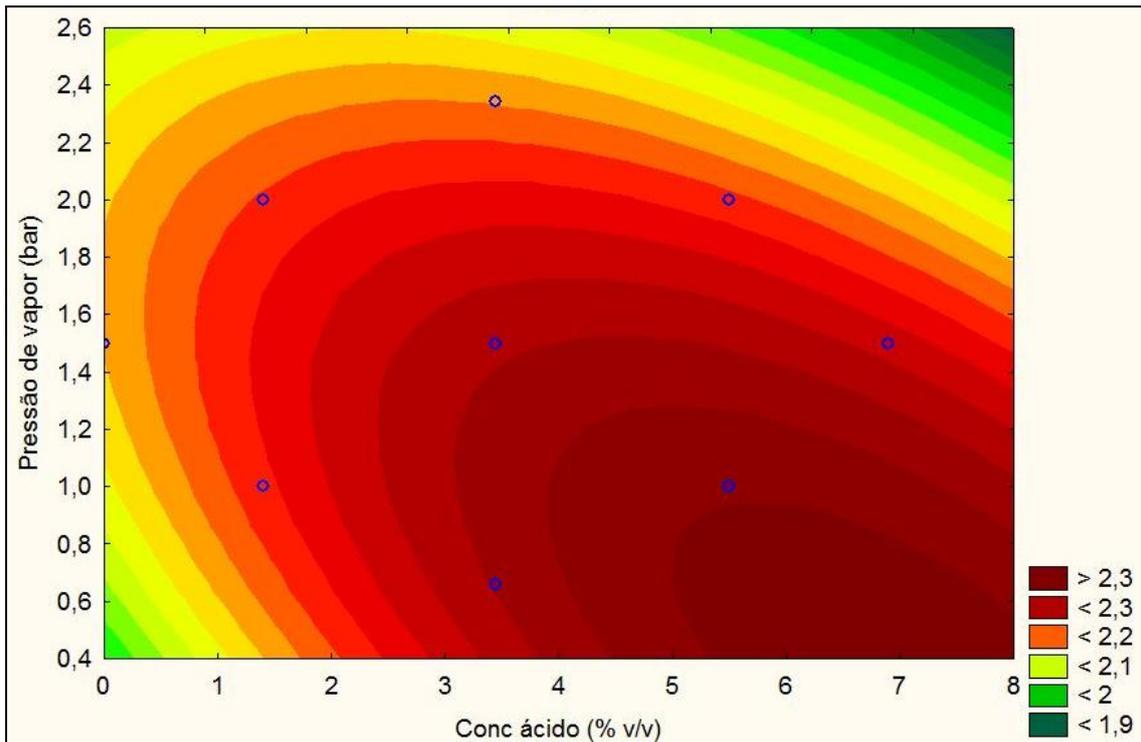


Figura 14 - Gráfico das curvas de contorno de concentração de ácido por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.

As Figuras 13 e 14, mostraram que os valores máximos de cafeína entre as condições do tratamento foram obtidas para baixas pressões de vapor (0,4 até 0,8 Bar) e altas concentrações de ácido entre 5,0 a 8,0 %v/v.

As Figuras 15 e 16 a seguir, apresentam os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável cafeína em função da pressão de vapor (Bar) e tempo de passagem de vapor (minutos) sendo fixada a concentração de ácido em 3,45 %v/v.

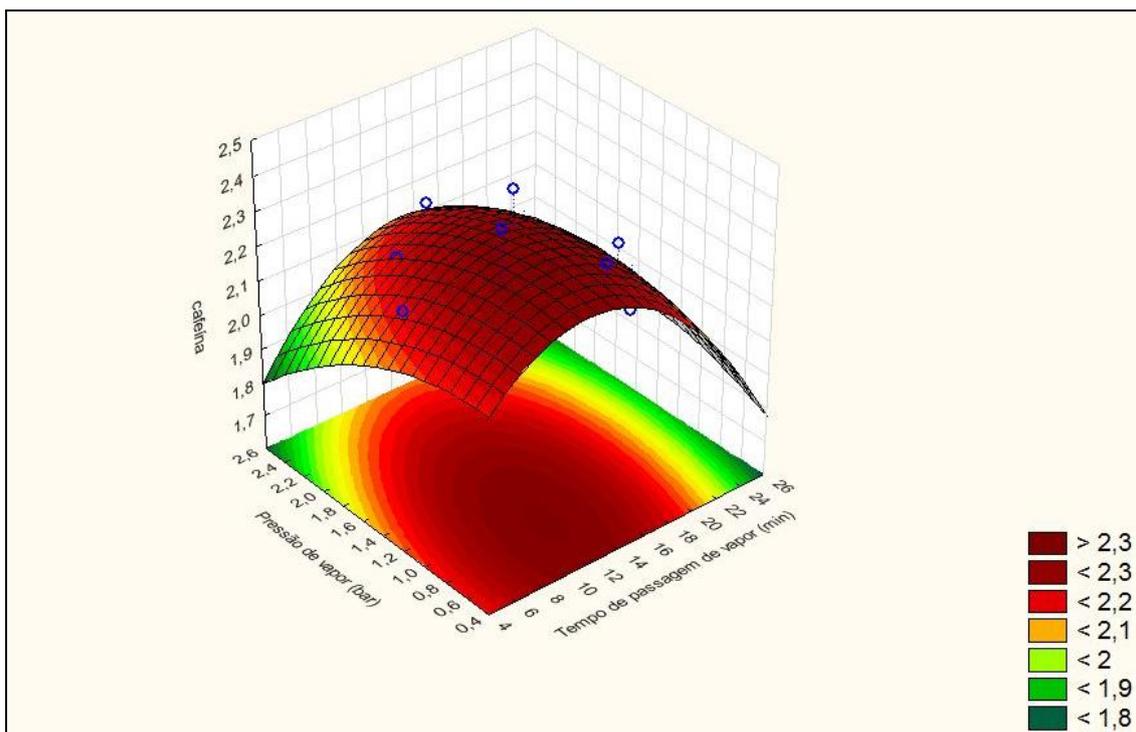


Figura 15 - Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.

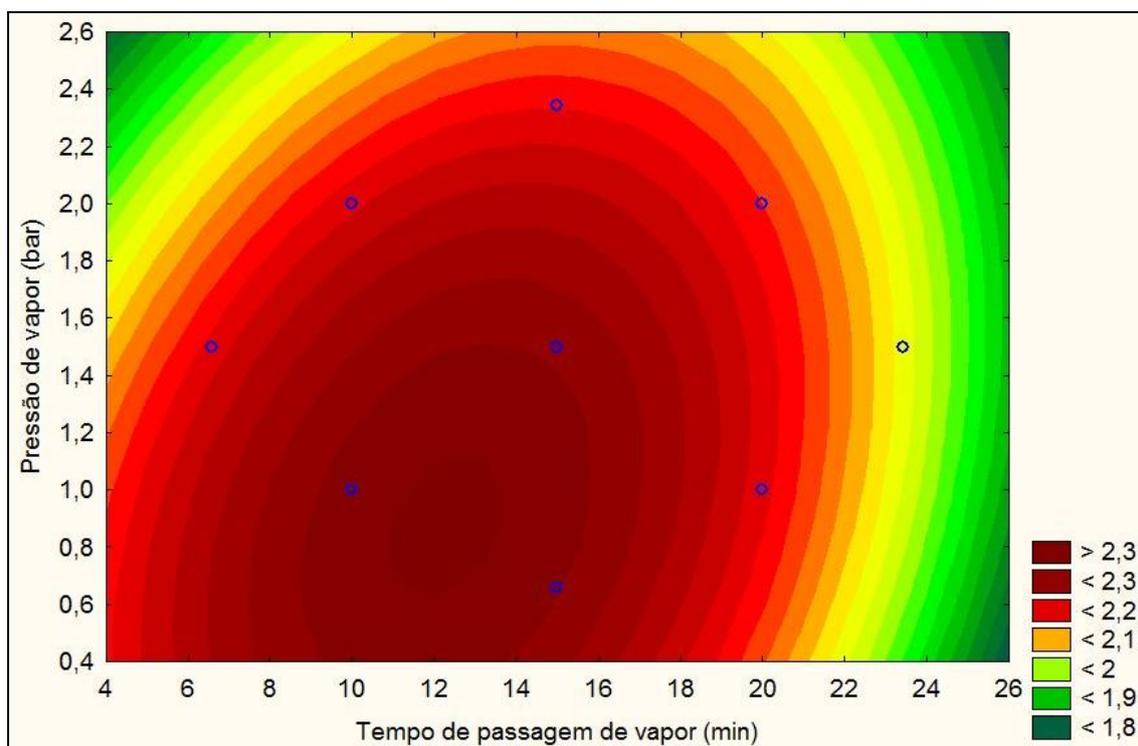


Figura 16 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com o vapor por pressão de vapor, para o parâmetro cafeína.

Nas Figuras 15 e 16 observou-se que as condições de obtenção de valores máximos para cafeína entre 0,4 a 0,8 Bar para pressão de vapor e entre 9 a 15 minutos de tempo de contato.

Analisou-se todas as superfícies de respostas obtidas para cafeína e a partir das mesmas obteve-se que os valores ótimos para obtenção do máximo de cafeína obtido pelo tratamento se dá nas condições de pressão 0,8 Bar, tempo de contato 12 minutos e concentração do ácido entre 5,0 a 7,0% v/v. A análise dos valores críticos do programa Statistica apontou pressão de 3,3 Bar, tempo 27,5 minutos e concentração de ácido em -5,1 % v/v, todos estes fora do intervalo praticado nos testes, e para concentração de ácido um valor negativo que indica a não utilização deste.

5.4. ANÁLISE DE RESULTADOS DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS

Na Tabela 10 estão mostrados os resultados das análises em ng/g de amostra (ppb) dos compostos selecionados para cada teste do delineamento realizado. Após ANOVA dos resultados desta tabela, foram selecionados os compostos que apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maiores que 0,6800, por explicarem ao menos 68% dos dados obtidos.

Tabela 10 - Resultados dos compostos aromáticos (ppb) analisados por cromatografia gasosa (GC/MS).

Amostra	2,3-pentanodiona	3-Metil Butanal	Maltol	Benzaldeído	Vanilina	Furfural	4-Vinil guaiacol	Ácido acético
1	27,61	35,19	1727,92	38,97	38,75	1888,88	3615,05	5433,04
2	52,49	58,49	1715,28	43,92	41,15	1734,37	3568,96	5211,27
3	50,66	59,97	3171,88	42,01	49,14	1797,51	3534,66	7004,40
4	50,75	53,26	2200,69	44,18	51,43	1815,47	3532,38	5910,31
5	47,46	39,76	2646,31	40,80	61,36	1800,78	3509,75	5965,37
6	58,57	61,26	2288,49	41,08	62,40	1925,76	4019,02	6141,67
7	52,62	51,95	2452,92	42,24	53,68	1950,32	3535,57	5660,07
8	54,15	61,55	2627,77	42,89	59,88	1932,07	3493,48	6289,14
9	53,05	54,29	2383,19	42,51	57,04	1835,14	3582,16	5853,02
10	56,79	57,89	2008,05	41,53	62,60	2084,36	3885,40	6012,73
11	42,22	47,33	2148,04	35,31	61,41	1693,96	3677,62	4872,25
12	46,77	44,36	2870,57	35,00	68,42	1812,05	3582,57	6821,61
13	46,07	46,57	2766,86	38,65	13,44	1620,78	3512,71	5526,11
14	57,87	61,06	1962,67	49,69	58,62	2099,84	3540,78	6193,59
15(C)	55,35	46,09	1607,69	43,03	53,75	1974,29	3524,17	6523,32
16(C)	64,32	69,97	1451,91	44,13	56,76	2116,44	3534,12	6676,37
17(C)	53,81	57,63	1785,24	44,00	58,37	2011,43	3391,89	6428,42

(C) – Indicam os pontos centrais

Com estes dados foi realizada a ANOVA para cada um dos compostos e os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Teste F para compostos aromáticos.

Análise	Teste F		Significância (95%)		R ²
	F regressão	F falta de ajuste	Regressão	Falta de ajuste	
2,3-pentanodiona	5,34	0,42	Não	Não	0,8728
3-Metil butanal.	1,65	0,19	Não	Não	0,6800
Maltol	4,16	3,93	Não	Não	0,8426
Benzaldeído	3,97	17,19	Não	Não	0,8362
Vanilina	2,67	21,13	Não	Sim	0,7741
Furfural	1,83	3,20	Não	Não	0,7017
4-Vinil guaiacol	2,53	2,29	Não	Não	0,7650
Ácido acético	4,09	10,45	Não	Não	0,8401

Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram a não significância do modelo em 95% de acordo com os valores de F obtidos quando comparados aos valores de F tabelados, sendo F tabelado para regressão $F_{\text{tab } 9,7} = 3,29$ e para falta de ajuste $F_{\text{tab } 5,2} = 5,79$, ou seja os calculados não foram ao menos 3,5 vezes maiores que os tabelados. Os valores calculados do coeficiente de determinação (R²) estão apresentados apenas os referentes aos compostos que resultaram em R² maiores que 68% por explicarem um percentual satisfatório dos dados obtidos.

Os compostos descritos anteriormente foram agrupados de acordo com a influência dos mesmos no aroma, sendo esta influência dividida em aromas com características positivas e negativas. Bassoli (2006) definiu os compostos 2,3 – pentanodiona (doce, caramelo), 3-Metil butanal (frutal), Maltol (doce, caramelo), benzaldeído (floral) e vanilina (baunilha) como aqueles que possuem características positivas para a bebida café, enquanto que furfural (vegetal, herbáceo), 4-vinil guaiacol (defumado, fenólico) e ácido acético (químico, solvente) denotam características negativas. Illy e Viani (1996) também destacam 4-vinil guaiacol como responsável pelo sabor de terra no café conilon e Bandeira et al. (2009), que o sabor avinagrado e ácido da bebida café é ocasionado pelo ácido acético.

Os resultados dos compostos foram somados separadamente para aqueles que denotam características positivas e negativas, assim os valores obtidos em ng/g da análise cromatográfica gasosa (GC/MS) para cada composto considerado positivo (2,3 – pentanodiona, 3-Metil butanal, Maltol, benzaldeído e vanilina) foram somados e o resultado foi considerado a concentração de compostos aromáticos positivos, da mesma forma foram tratados os compostos considerados negativos, e geraram os resultados dispostos nas Tabelas 12 e 13:

Tabela 12 – Resultados da ANOVA dos compostos com características positivas.

Fonte de variação	Soma quadrática	N° de G.L.	Média Quadrática	Teste F	R ²
Regressão	3.516.697,00	9	390.744,11	4,69	0,8579
Resíduos	582.682,00	7	83.240,28		
Falta de ajuste	574.384,00	5	114.876,80	27,69	
Erro puro	8.298,00	2	4.149,00		
Total	4.099.379,00	16			

Tabela 13 – Resultados da ANOVA dos compostos com características negativas.

Fonte de variação	Soma quadrática	N° de G.L.	Média Quadrática	Teste F	R ²
Regressão	4.722.429,00	9	524.714,33	1,91	0,7108
Resíduos	1.921.784,00	7	274.540,57		
Falta de ajuste	965.063,00	5	193.012,60	0,40	
Erro puro	956.721,00	2	478.360,50		
Total	6.644.213,00	16			

As Tabelas 12 e 13 mostram que os resultados obtidos não foram significativos para o Teste F em 95% de significância, porém os resultados dos coeficientes de determinação (R²) foram bastante satisfatórios.

A correlação entre os resultados agrupados dos compostos com características positivas e negativas em relação à cor de torra, estão apresentados na Tabela 14. Em estudos realizados por Bandeira *et al* (2009) verificaram que, compostos como a 2,3-pentanodiona e o 3-metil butanal sofreram redução de suas concentrações quando a torra de grãos defeituosos (PVA) passou de moderadamente escura para escura, e ácido acético teve um aumento de sua concentração para a mesma variação do grau de torra.

Tabela 14 - Correlação entre os compostos aromáticos com a cor de torra.

	L*	Positivas	Negativas
L*	1,0000 ---		
Positivas	- 0,5487 0,023	1,0000 ---	
Negativas	0,0466 0,859	0,2674 0,300	1,0000 ---

Na Tabela 14 mostra-se que houve interação entre a cor de torra e os compostos com características positivas, influenciando a não significância do modelo como preditivo. Segundo Cortez (2001), o processo da torra desencadeia uma série de reações formadoras dos compostos responsáveis pelo aroma e sabor da bebida. Justificando assim a importância da verificação da correlação entre cor de torra e os compostos aromáticos neste trabalho.

5.4.1. Superfície de Resposta para Compostos Aromáticos com Características Positivas

Nas Figuras de 17 a 22 são mostrados os gráficos de superfície de resposta obtidos pela análise dos parâmetros de processo sobre os compostos aromáticos com características positivas.

As Figuras 17 e 18 apresentam os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos positivos em função do tempo de passagem de vapor (minutos) e Concentração do ácido (%v/v), sendo fixada a variável pressão de vapor em 1,5 Bar.

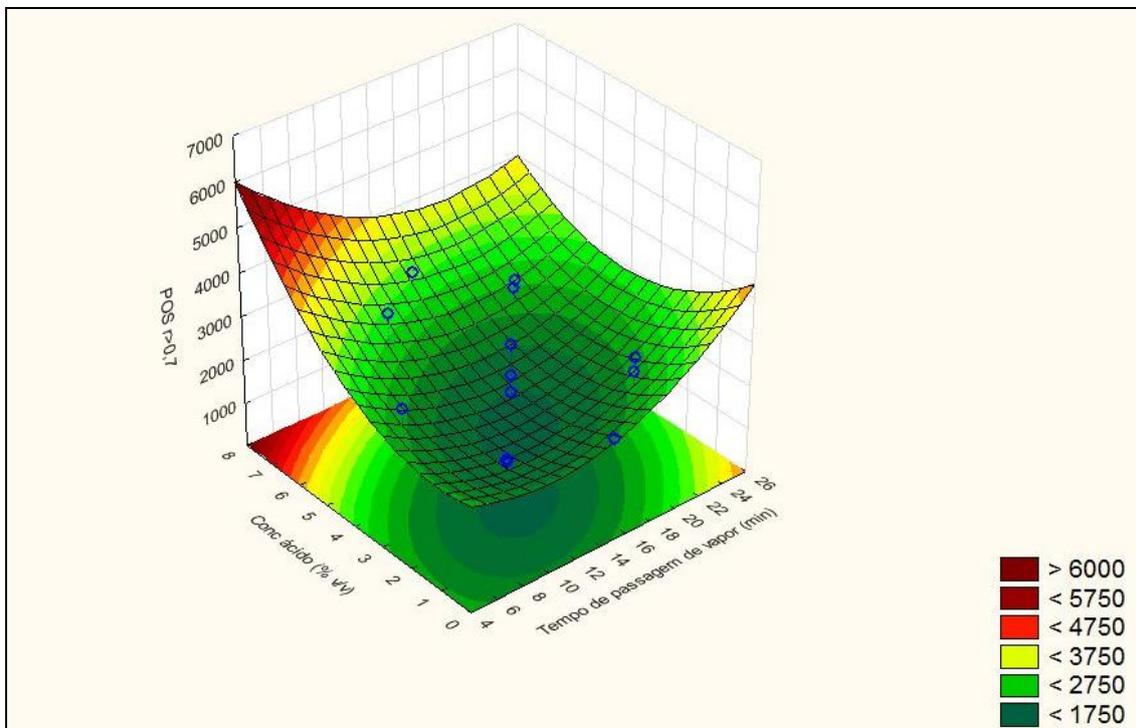


Figura 17 – Gráfico da superfície de resposta de tempo de contato com vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.

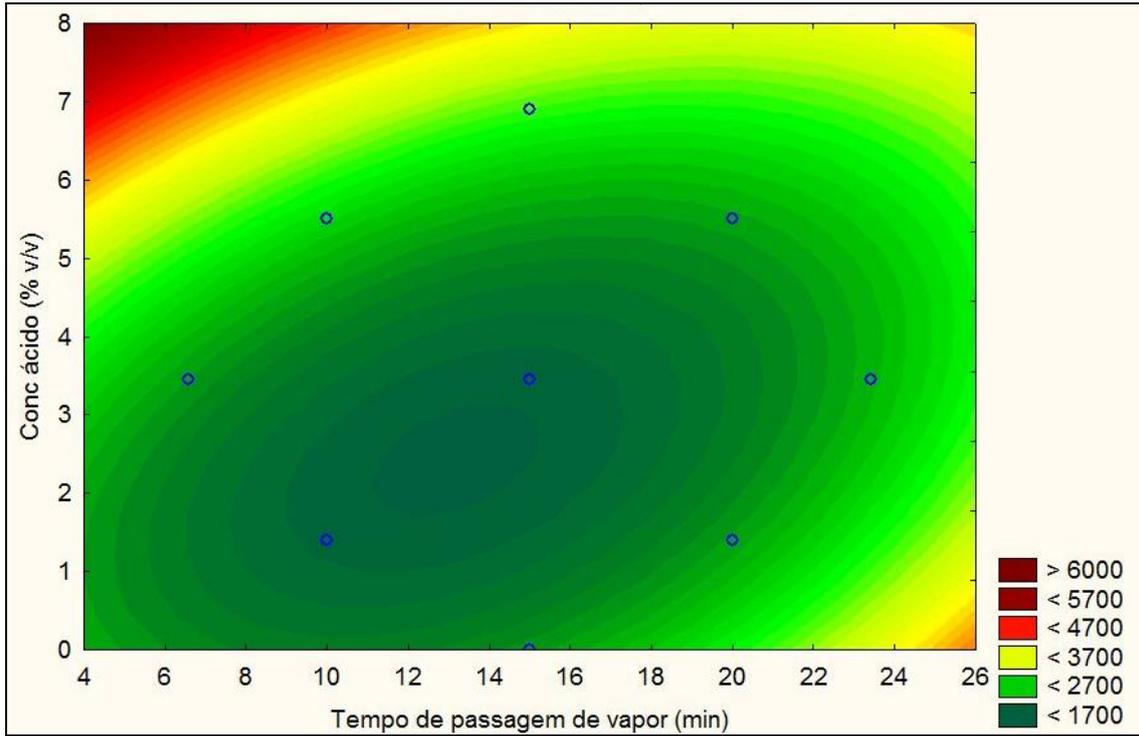


Figura 18 - Gráfico das curvas de contorno de tempo de contato com vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.

As Figuras 19 e 20, apresentam os gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos positivos em função da pressão de vapor (Bar) e concentração do ácido (%v/v), fixado o tempo de passagem do vapor em 15 minutos.

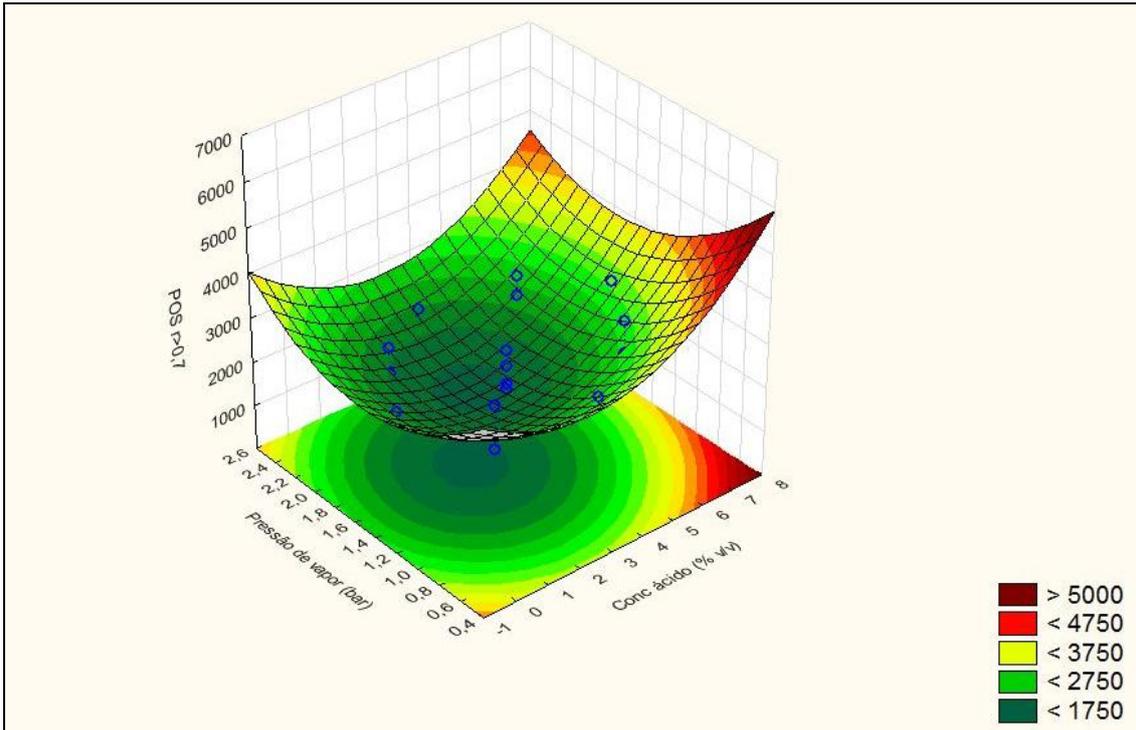


Figura 19 - Gráfico da superfície de resposta de pressão de vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.

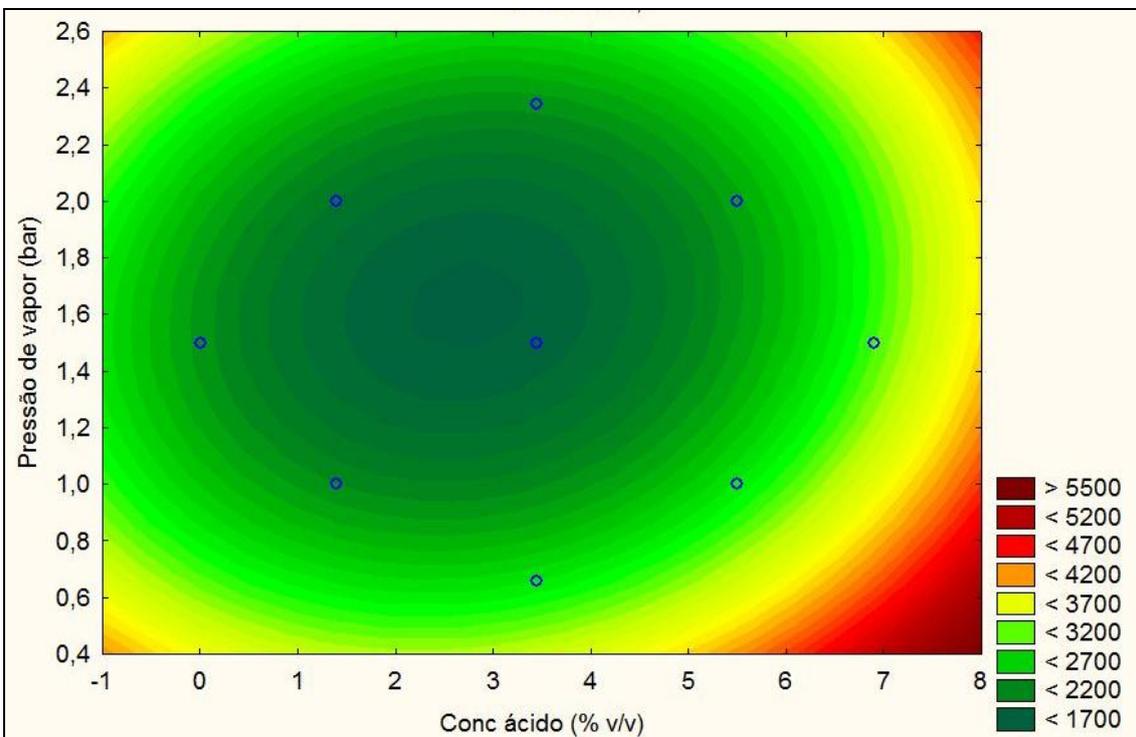


Figura 20 - Gráfico das curvas de contorno de pressão de vapor por concentração de ácido para os aromas com características positivas.

Nas figuras 21 e 22 estão apresentadas as superfície de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos positivos em função

da pressão de vapor (Bar) e tempo de contato (minutos), estando fixa a concentração de ácido em 3,45%v/v.

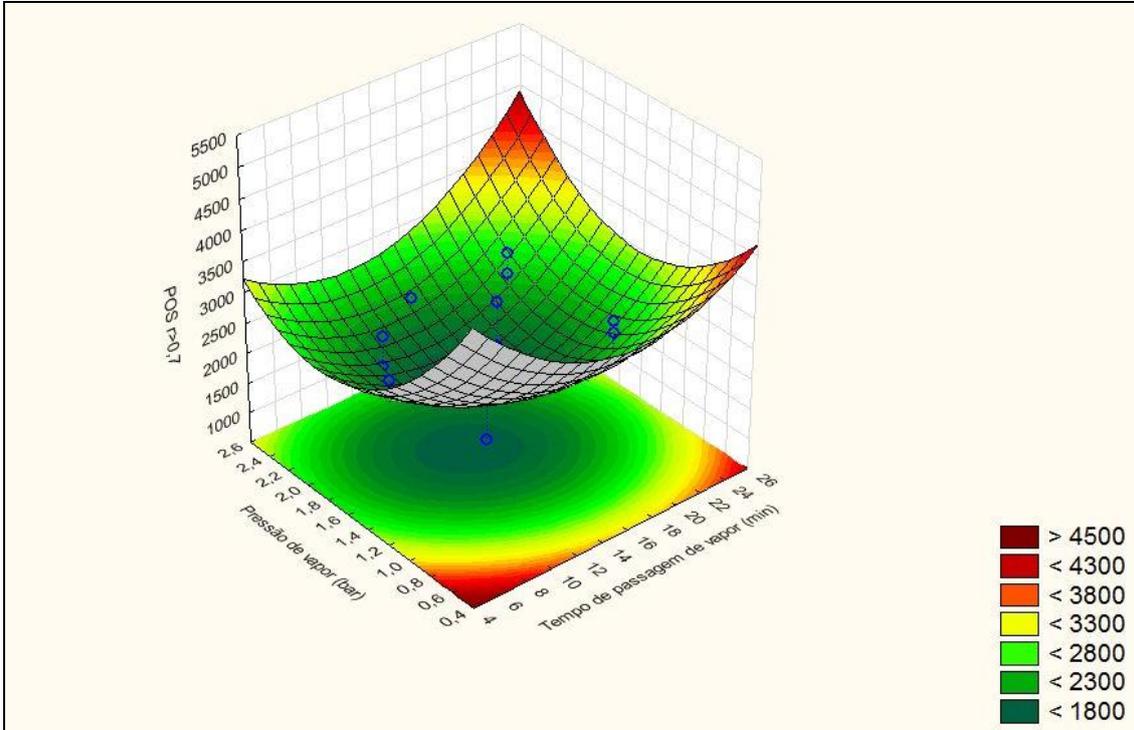


Figura 21 - Gráfico da superfície de resposta de pressão de vapor por tempo de contato para os aromas com características positivas.

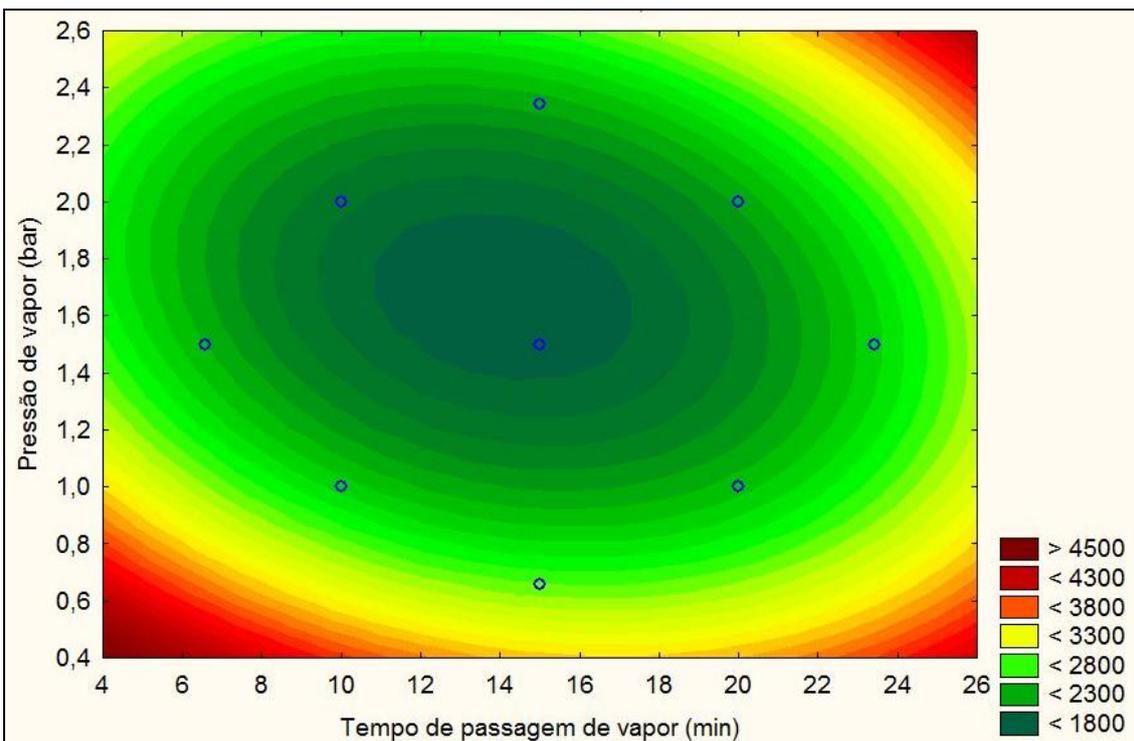


Figura 22 - Gráfico das curvas de contorno de pressão de vapor por tempo de contato para os aromas com características positivas.

Analisando as superfícies de resposta e as curvas de contorno obtidas percebeu-se que quando foram utilizadas pressões baixas de vapor (entre 0,4 a 0,6 Bar) e concentrações de ácido entre 6 a 8%, ocorreu uma maximização dos compostos aromáticos positivos, e para estas mesmas condições de concentração de ácido, os máximos de compostos aromáticos foram obtidos em tempos de contato entre 4 a 8 minutos. Observou-se também que para pressões de vapor na faixa de 0,4 a 0,6 Bar e tempo de contato entre 4 a 8 minutos os compostos aromáticos positivos tem valores máximos, o mesmo foi observado para o caso em que as duas variáveis foram aumentadas, pressão entre 2,4 a 2,6 Bar e tempo entre 24 a 26 minutos. Tempo de contato e pressão de vapor podem ser utilizados de forma independente segundo os resultados analisados nas superfícies de resposta e curvas de contorno, em tempos de contato alto pode-se utilizar baixas pressões ou, em pressões altas pouco tempo de contato.

Em relação aos valores críticos que minimizariam estes aromas, podem ser definidos como pressão de 1,7 Bar, tempo de 12,8 minutos e concentração de ácido 2,44% v/v.

5.4.2. Superfície de Resposta para Compostos Aromáticos com Características Negativas

Em análise semelhante ao realizado para as características positivas, também foram geradas superfícies de resposta (Figuras de 23 à 28) para os compostos responsáveis pelas características negativas.

Nas figuras 23 e 24 estão apresentadas as superfícies de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos negativos em função concentração de ácido (%v/v) e tempo de passagem (minutos), estando fixa a pressão de vapor em 1,5 Bar.

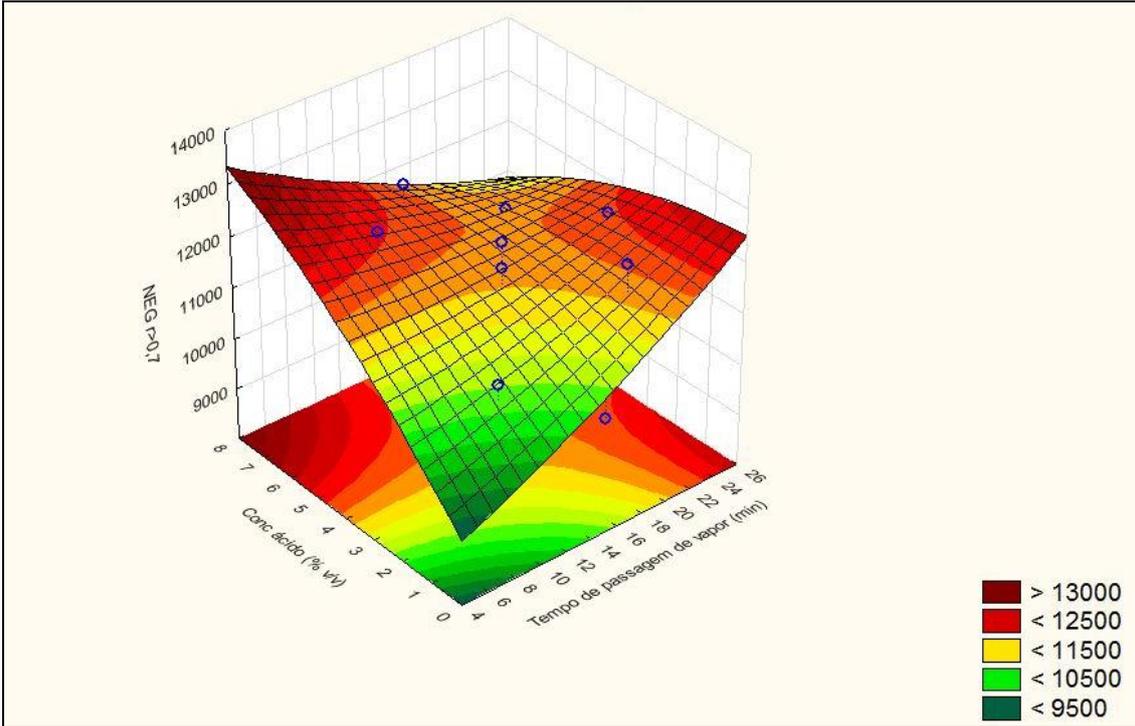


Figura 23 – Gráfico da superfície de resposta, de concentração de ácido por tempo de contato para os aromas com características negativas.

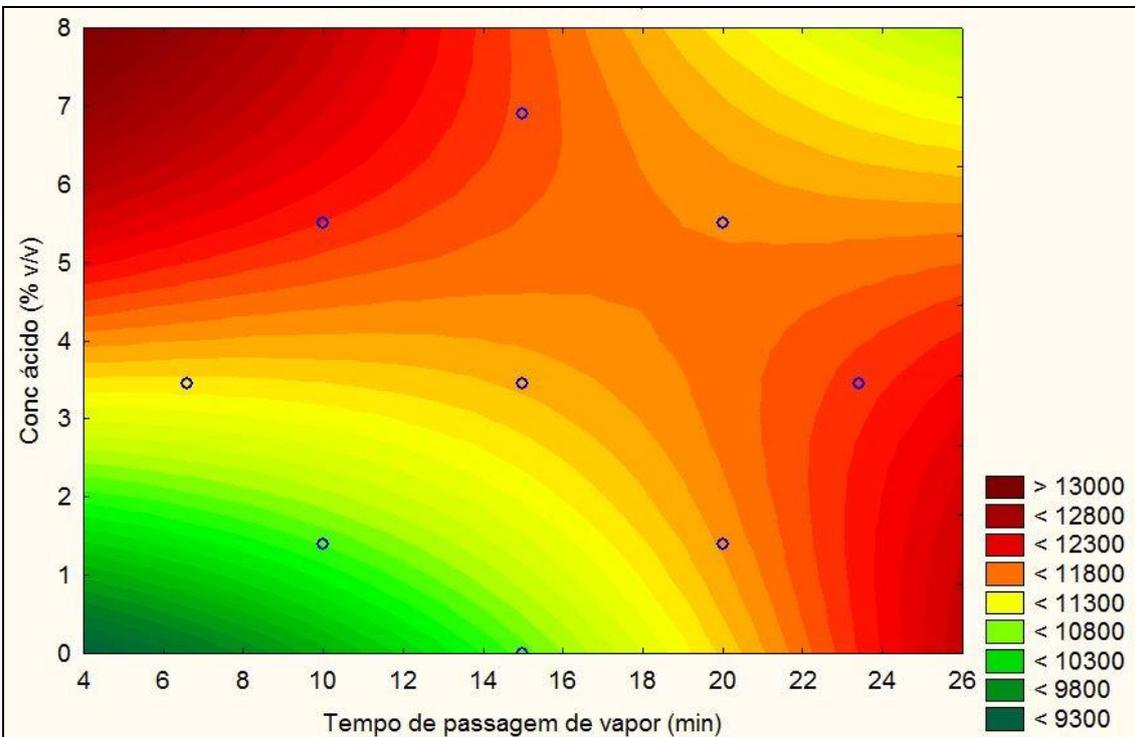


Figura 24 - Gráfico das curvas de contorno, de concentração de ácido por tempo de contato para os aromas com características negativas.

Nas Figuras 23 e 24, verifica-se que tanto o tempo de contato com o vapor como as concentrações altas do ácido aumentam a concentração de compostos com características negativas.

Nas figuras 25 e 26, estão apresentadas as superfícies de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos negativos em função da pressão de vapor e concentração de ácido (%v/v), estando fixo o tempo de passagem em 15 minutos.

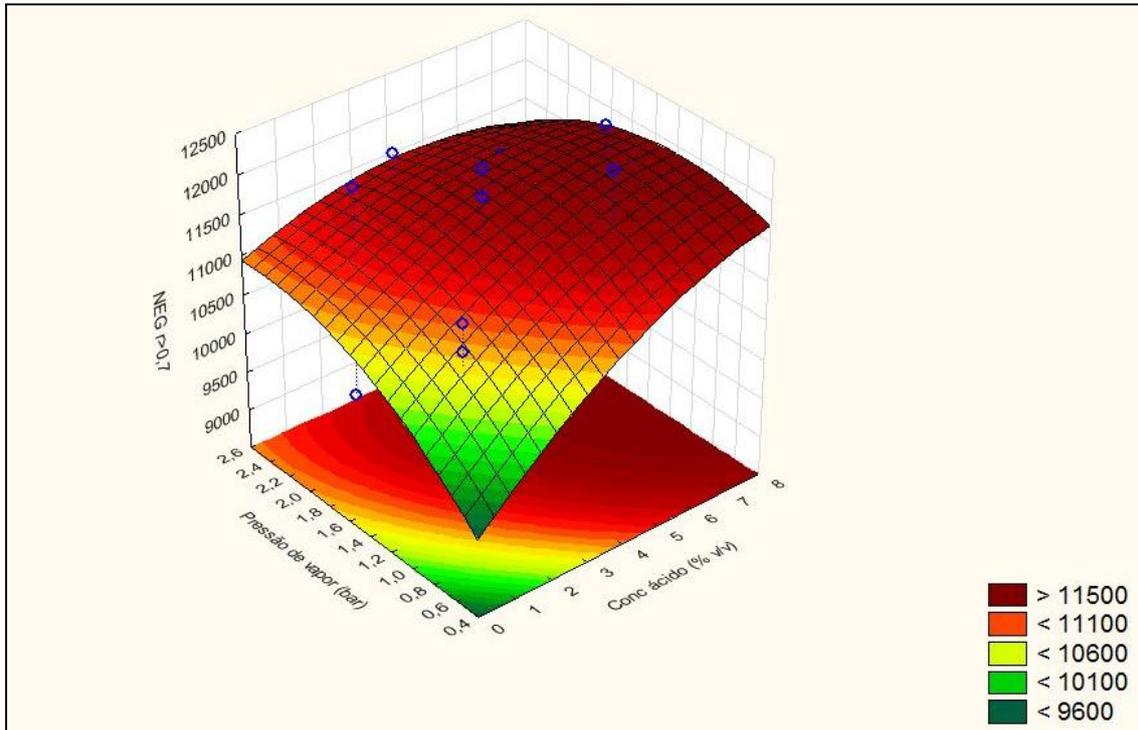


Figura 25 - Gráfico da superfície de resposta, de concentração de ácido por pressão de vapor para os aromas com características negativas.

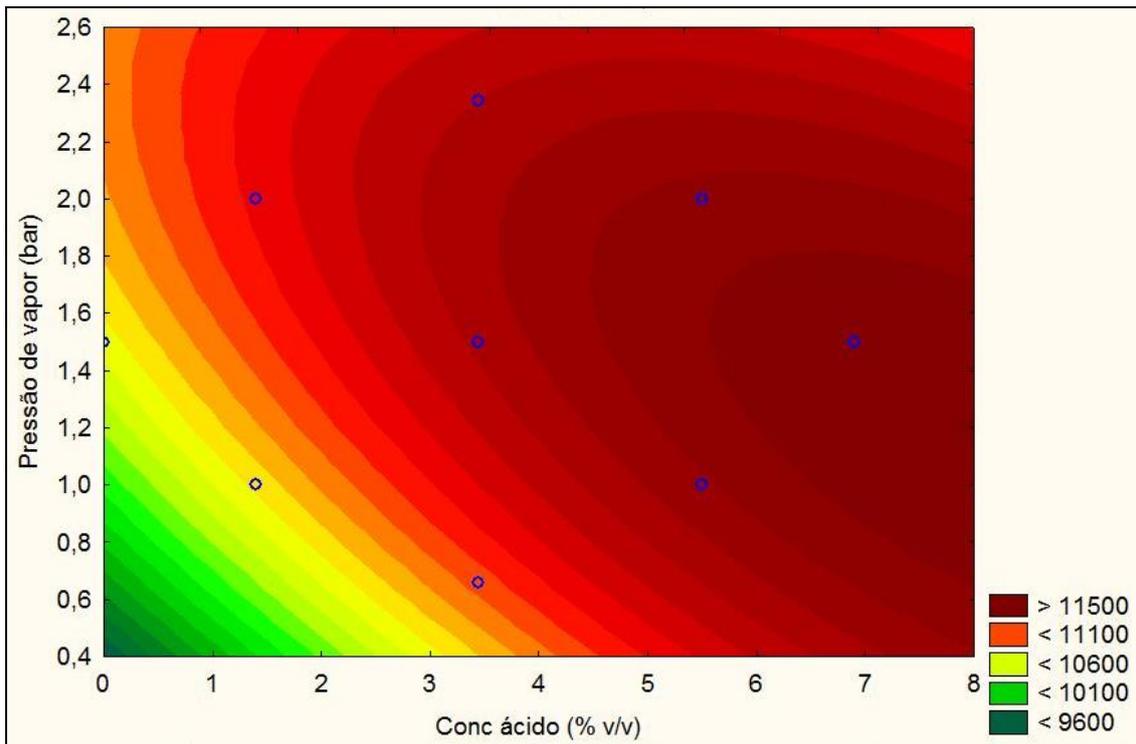


Figura 26 - Gráfico das curvas de contorno, de concentração de ácido por pressão de vapor para os aromas com características negativas.

Quando analisadas as Figuras 25 e 26, percebe-se que, em concentrações maiores de ácido e pressões de vapor intermediárias, ocorreu o máximo de concentração de compostos aromáticos negativos.

Nas figuras 27 e 28, estão apresentadas as superfícies de resposta e curvas de contorno para a variável compostos aromáticos negativos em função da pressão de vapor (Bar) e tempo de passagem (minutos), estando fixa a concentração de ácido em 3,45 %v/v.

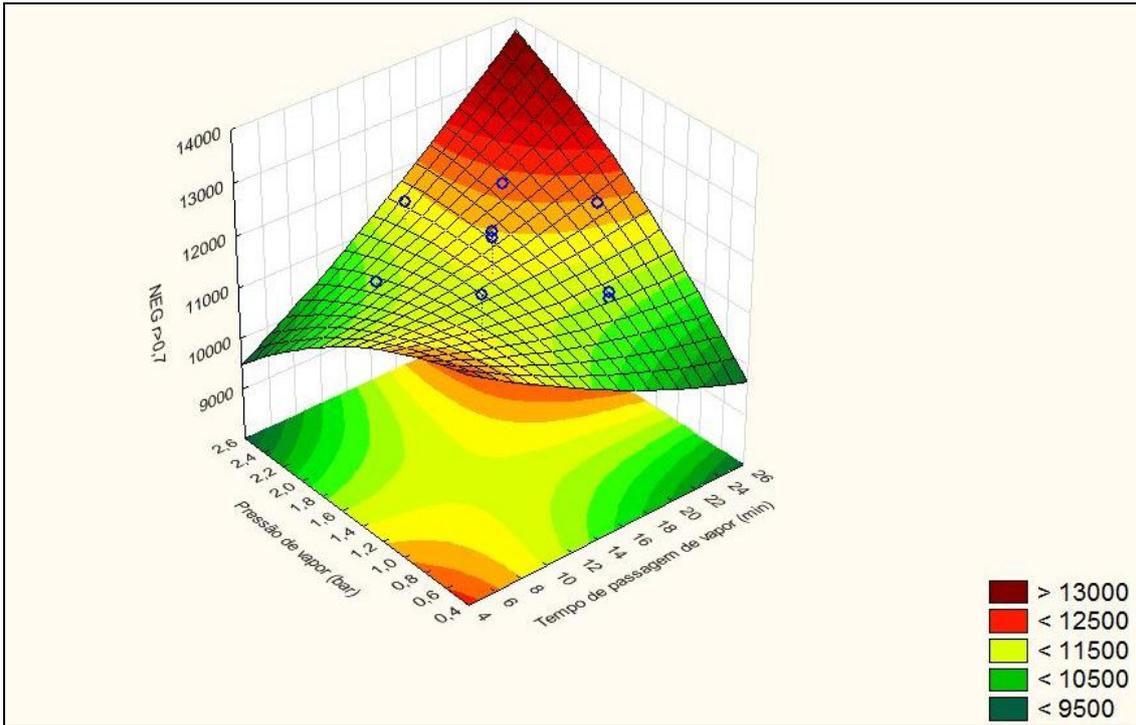


Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta, de tempo de contato por pressão de vapor para os aromas com características negativas.

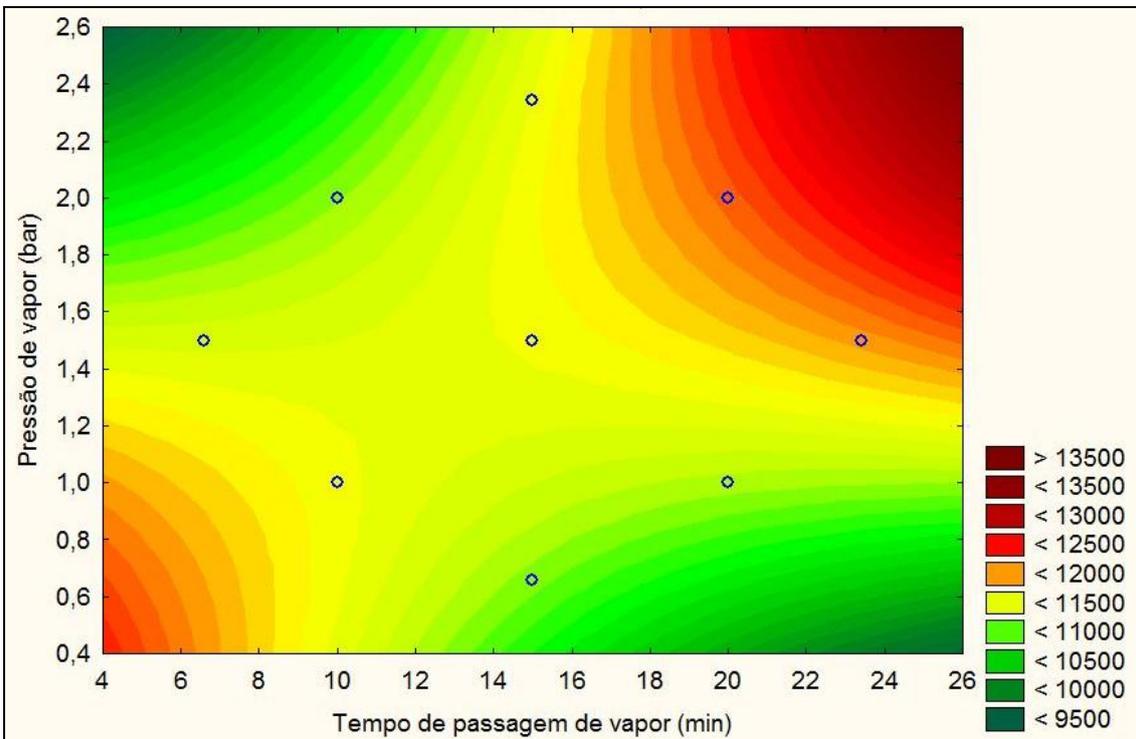


Figura 28 - Gráfico das curvas de contorno, de tempo de contato por pressão de vapor para os aromas com características negativas.

A análise individual tanto da pressão quanto do tempo de contato com vapor, (Figuras 27 e 28), indica que para valores mais altos, individualmente analisados há uma contribuição para a redução dos compostos aromáticos negativos, no entanto, quando aumentados ou reduzidos, em conjunto, provocaram o efeito inverso.

Os valores mínimos obtidos pela análise das superfícies de resposta e curvas de contorno para compostos aromáticos negativos forma para concentrações de ácido entre 0 a 1%, tempo de contato entre 4 a 10 minutos e pressão de vapor entre 0,4 a 0,8 Bar.

A análise de valores críticos obtidos pelo programa Statistica, mostrou que existe um ponto de flexão da curva, definido para pressão de 1,76 Bar, tempo 16,3 minutos e concentração de ácido 5,85 % v/v. Este resultado mostrou que o tempo e pressão de vapor são antagônicos, podendo então serem trabalhados de forma inversa para minimização das características negativas.

6. CONCLUSÕES

- ✓ O tratamento de grãos de café com vapor e ácido causa efeitos na bebida final;
- ✓ Variáveis como pressão de vapor e tempo são independentes, podendo dentro das condições de operação serem compensadas, havendo a necessidade de trabalhar com baixas pressões de vapor pode-se compensar este efeito aumentando-se o tempo de contato;
- ✓ A acidez titulável analisada sofreu influência do tratamento podendo ser minimizada através do uso de vapor e ácido;
- ✓ Cafeína foi influenciada pelo tratamento, podendo este reduzir o teor de cafeína auxiliando no processo de descafeinação, ou ainda produzir uma bebida com teores maiores de cafeína;
- ✓ Compostos aromáticos indesejáveis podem ser minimizados no café e compostos aromáticos desejáveis maximizados proporcionando uma bebida de melhor qualidade.
- ✓ Como sugestão para trabalhos futuros:
 - Aplicar o tratamento e analisar as características físico-químicas nos grãos antes da torra;
 - Avaliar outras faixas de trabalho das variáveis: concentração de ácido, tempo de contato e pressão de vapor.

REFERÊNCIAS

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. **Quím. Nova**. São Paulo v.29, n.6, Nov./Dez. 2006.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 16.ed. Washington: A.O.A.C., 1997

BAGGENSTOSS, J.; POISSON, L.; KAEGI, R.; PERREN, R.; ESCHER, F. Roasting and aroma formation: effect of initial moisture content and steam treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.56, p.5847-5851, 2008.

BANDEIRA, R.D.C.C.; TOCI, A.T.; TRUGO, L. C.; FARAH, A.. Composição Volátil dos defeitos intrínsecos do café por GC/EM – Headspace. **Química Nova**. V.32, n. 2, 2009.

BÁRTHOLO, G. F; GUIMARÃES, P. T. G. Cuidados na colheita e preparo do café. **Informe Agropecuário**. EPAMIG, Belo Horizonte, 18 (187), 32-34, 1997.

BASSOLI, D.G. **Impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial**. 237f. Tese (Doutorado) – Curso de pós graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2006.

BECKER, Rainer et al. Process for improving the quality of robusta coffee. US n. 5.019.413, 22 out. 1990, 28 mai 1991.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº8, de 11 de julho de 2003. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para classificação do café beneficiado e de café verde. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº16, de 24 de maio de 2010. **Regulamento técnico para o café torrado em grão e para o café torrado e moído**. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/media/CONS_leg_regulamentotecnicoIN16.pdf>. Acesso em Agosto, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>. Acesso em Agosto, 2011.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Café Safra 2013 segunda estimativa, maio/2013**. Disponível em: <

http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_05_14_09_35_12_boletim_cafe_maio_2013.pdf>. Acesso em Novembro, 2013.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F.. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. [online], 1998, vol.18, n.4, pp. 421-424.

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

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

CLIFFORD, M.N.; OHIOKPEHAI, O. Coffee astringency. **Analytical Proceedings V**. 20, p. 83-86. 1983.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee**. v.1: Chemistry (p. 153–202). London: Elsevier Applied Science, 1985.

CLIFFORD, M.N. Review - Chlorogenic acids and other cinnamates nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v.79, p.362 -372, 1999.

COELHO, K. F.; PEREIRA, R.G.F.A. Influência de grãos defeituosos em algumas características químicas do café cru e torrado. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v.26, n.2, p.375-384, mar./abr., 2002

CORTEZ, J.G. **Efeito de espécies e cultivares e do processamento agrícola e industrial nas características da bebida do café**. 2001. 71f. Tese (Doutorado em Agronomia, Área de Concentração Fitotecnia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP. 2001

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. In **Coffee Chemistry** (vol. 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 223.

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**, v.50, p.141-145, 1994.

DE MARIA, C.A.B., MOREIRA R.F.A., TRUGO, L.C.. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II: Compostos Alifáticos, Alicíclicos e Aromático. **Química Nova**, v. 23, p.195-206, 2000.

DE MARIA, C.A.B., MOREIRA R.F.A., TRUGO, L.C.. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte I: Compostos Heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, p.209-217, 1999.

EMBRAPA. **Sistemas de produção 2**. Embrapa Agrobiologia, versão eletrônica, 2ª edição, Dezembro 2006. Disponível

em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CafeOrganico_2ed/poscolheita.htm>. Acesso em Novembro, 2011.

FRANCA, S.A.; OLIVEIRA, L.S.; MENDONÇA, J.C.F.; SILVA, X.A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v.90, p.89 -94, 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 café arábica (*coffea arábica* L.) e conilon (*coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras. V.27, n.5, p.1076-1081, Set./Out. 2003.

GENERAL FOODS CORP., WHITE PLAINS. Reghina Davidescu et al. Upgrading of low quality green coffee. US n. 4,671,964, 24 Jan. 1986, 9 Jun. 1987.

GOMES, L.S. Compostos químicos voláteis e não voláteis. Universidade do Espírito Santo – Centro de Ciências Agrárias, 2009 . **Tecnologia de Pós-Colheita**. Disponível em: <<http://www.agais.com/tpc/capitulo.php>>. Acesso em Outubro, 2011.

GONÇALVES, A.M.O. **Influência dos defeitos dos grãos de café na percepção das características sensoriais da bebida pelo consumidor**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

GREMBECKA, M.; MALINOWSKA, E.; SZEFER, P. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. **Science Total Environment**, v. 383, p. 59–69, 2007.

HWANG, H-ING.; HARTMAN, T. G.; HO C-TANG. Relative reactivities of amino acids in the formation of pyridines, pyrroles and oxazoles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.43, p.2917, 1995.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION – ICO – **Vocabulary of Coffee**. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/vocab.asp?section=About_coffee> Acesso em: 10 Out. 2013.

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

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso Coffee: The Chemistry of Quality**. 3.rd. London: Academic Press Limited, 1998.

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

LUGER, A.; STEINHART, H. Carbohydrates in steam treated coffee. In: International Scientific Colloquium on Coffee, 16., 1995, Kyoto, Japan. Paris: Association Scientifique Internationale pour le Café, 1995. p. 278-285.

MAGA, J.A.; Pyrroles in food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.29, p.691-694, 1981.

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

MARTÍN, M.J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G. Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. **Food Chemistry**, v.66, n.3, p 365 -370, 1999.

MARTINS, A.C.C.L.(2008). **Determinação de precursores da serotonina – triptófano e 5-hidroxitriptofano- em café por CLAE-par iônico**. Tese de Mestrado. Departamento Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, p.97.

MATIELLO, J. B. **O café: do cultivo ao consumo**. Coleção do Agricultor (Grãos). São Paulo: Globo, 1991.

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

MENDES, L.C. **Estudos para determinação das melhores formulações de blends de café arábica (*C. arabica*) com café robusta (*C. canephora conilon*) para uso no setor de cafés torrados e moídos e de cafés espresso**. 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Tecnologia de alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

MONTEIRO, M.C.; TRUGO, L.C. Determinação de Compostos Bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Quím. nova**, v. 28, p.637-641, 2005.

MORAIS, S.A.L. AQUINO, F.J.T; NASCIMENTO, P.M.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra. **Quím. Nova**, v.32, p.327-331, 2009.

MOURA, S.C.R. et al. Influência dos parâmetros de torração nas características físicas, químicas e sensoriais do café arábica puro. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.10, n.1, p. 17-25, jan./mar. 2007.

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

- PAIS, J.; TEIXEIRA, R. **Cafeína**. . 2011. Disponível em:
<<http://www.dq.fct.unl.pt/qoa/qpn1/2002/cafeina/cafeina.htm>> Acesso em Abril, 2012.
- PEZZOPANE, C.G.; Atributos fenológicos, agronômicos e expressão gênica durante frutificação do cafeeiro. 2007. 105 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2007.
- PINHALENSE S.A. Máquinas Agrícolas. **Sistema Pinhalense de Preparo de Café de Qualidade – O caminho para o lucro**. Espírito Santo do Pinhal –SP, 2001.
- INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION – OIC – **Trade Statistics**. Disponível em:< <http://www.ico.org/prices/po.htm>> Acesso em: 8 Mar. 2013.
- SARA LEE/DE N.V. (Utrecht-NL). Martá Mezò Varsányi et al. Process for improving the flavour of robusta coffee sorts. EP n. 0 282 345 B1, 11 Mar. 1988, 9 Jun. 1993.
- SANTOS, E.S.M. **Perfil sensorial e aceitabilidade do consumidor para blends de bebidas de café preparadas com grãos arábica (*Coffea arábica* L.) e Conilon (*Coffea canephora* P.)**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- SCHWARTZBERG, H.G. Coffee. In: WILLEY, J. et al. **Wiley encyclopedia of food science and technology**. 2.ed. 1999. p.354-361.
- SHIGEMATSU, H.; KURATA, T.; KATO, H.; FUJIMAKI, M. Volatile compounds formed on roasting DL- α -alanine with D-glucose. **Agr. Biol. Chem.**,v.36, n.9,p.1631-1637,1972.
- SILVA; L.F.; CORTEZ, J.G. A qualidade do café no Brasil: histórico e perspectivas. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v.15, n.1, p.65-91, jan./abr. 1998
- SIQUEIRA, H. H.; ABREU, C. M. P. Composição físico-química e qualidade do café submetido a dois tipos de torração e com diferentes formas de processamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 1, p. 112-117, jan./fev., 2006
- SIVETZ, M.; DESROSIER, N. W. **Physical and chemical aspects of coffee**. **Coffee Technology**, Westpor, 1979, p. 527- 575.
- TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L.C. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta, antes e após a torração. **Química nova**, v.29, p.965-971, 2006.
- TRUGO, L. C.; MACRAE, R. An investigation of coffee roasting using high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, Oxford, v.19, p.1-9, 1986.
- UNIÃO EXPORTADORA DE CAFÉ – UNICAFÉ – **Países Produtores**. Disponível em:
<<http://www.unicafe.com.br/asp/system/empty.asp?P=50&VID=default&SID=845297780097988&S=1&C=22157>> Acesso em: 3 Abr. 2013

VIEGAS, M.C.; BASSOLI, D.G. Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-Innowax. **Química nova**, v.30, p.2031-2034, 2007.

VIGNOLI, J.A. **Efeito da matéria-prima e do processamento nos compostos bioativos e na atividade antioxidante do café**. 129f. Tese (Doutorado) – Curso de pós graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2009.

VIGNOLI, J.A.; BASSOLI, D.G.; BENASSI, M.T. Atividade antioxidante de cafés torrado e solúvel: padronização e validação de métodos. **Coffee Science**, v.7, n.1, p.68-75, 2012

VILELA, E.R. **Secagem e qualidade do café**. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.18, n.187, p.55-63. 1997.