

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 20/02/2020.

PAULO ROBERTO APARECIDO BUENO DE TOLEDO

Relação entre qualidade, rastreabilidade e compostos voláteis de grãos de café arábica torrados de diversas regiões brasileiras.

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação do Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Pezza

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Aline Theodoro Toci

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

T649r Toledo, Paulo Roberto Aparecido Bueno de
Relação entre qualidade, rastreabilidade e compostos voláteis
de grãos de café arábica torrados de diversas regiões brasileiras /
Paulo Roberto Aparecido Bueno de Toledo. –
Araraquara : [s.n.], 2018
214 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química
Orientador: Leonardo Pezza
Coorientador: Aline Theodoro Toci

1. Café - Cultivo. 2. Aroma. 3. Café - Torrefação. 4. Controle de
qualidade. 5. Geografia regional. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Relação entre qualidade, rastreabilidade e compostos voláteis de grãos de café arábica torrados de diversas regiões brasileiras"

AUTOR: PAULO ROBERTO AP BUENO DE TOLEDO

ORIENTADOR: LEONARDO PEZZA

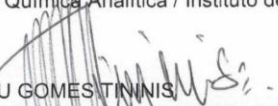
COORIENTADORA: ALINE THEODORO TOCI

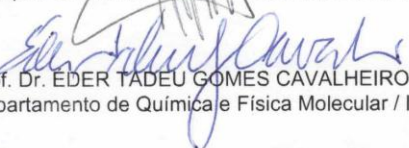
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LEONARDO PEZZA
Departamento de Química Orgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. JOSE ANCHIETA GOMES NETO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª. Dr.ª. EDILENE CRISTINA FERREIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. ARISTEU GOMES TININIS
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão


Prof. Dr. EDER TADEU GOMES CAVALHEIRO
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Araraquara, 20 de fevereiro de 2018

DADOS CURRICULARES

Formação Acadêmica

Graduação: Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP Instituto de Química – Araraquara Período: 2003 a 2007

Pós-Graduação: Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP Instituto de Química – Araraquara Período: 2012 a 2014.

Artigos aceitos/publicados:

A1) Toledo, P.R.A.B., de Melo, M. M.R., Pezza H.R., Toci, A.T., Pezza L., Silva C.M. “Supercritical CO₂ extraction of coffee: from lab trends to exploitable results” manuscrito em fase de finalização, em fase final de escrita, será submetido na Journal of Supercritical Fluids (Fator de impacto: 2.991)

A2) Toledo, P.R.A.B., Toci, A. T., Pezza, H. R., & Pezza, L. (2017). Fast and simple method for identification of adulteration of cow's milk with urea using diffuse reflectance spectroscopy. *Analytical Methods*, 9, 6357-6364. Submetido (04/10/2017) e aceito (28/10/2017) (Fator de impacto: 1.900)

A3) Toledo, P.R.A.B., Toci, A. T., Pezza, H. R., & Pezza, L. (2017). Green Determination of Urea in Moisturizers by Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Analytical Letters*, 50(12), 2030-2043. Aceito (29/07/2017) (Fator de impacto: 1.088)

A4) Toci, A. T., de Moura Ribeiro, M. V., de Toledo, P.R.A.B., Boralle, N., Pezza, H. R., Pezza, L. (2018) Fingerprint and authenticity roasted coffees by 1 H-NMR: the Brazilian coffee case. *Food Science and Biotechnology*, 27,19-26. (Fator de impacto: 0.699)

A5) Toledo, P. R.A.B., de Melo, M. M., Pezza, H. R., Pezza, L., Toci, A. T., & Silva, C. M. (2017). Reliable discriminant analysis tool for controlling the roast degree of coffee samples through chemical markers approach. *European Food Research and Technology*, 243(5), 761-768 e aceito (21/09/2016) (Fator de impacto: 1.433)

A6) Toledo, P.R.A.B, de Melo, M. M., Pezza, H. R., Toci, A. T., Pezza, L., & Silva, C. M. (2017). Discriminant analysis for unveiling the origin of roasted coffee samples: A tool for quality control of coffee related products. *Food Control*, 73, 164-174. Submetido (13/01/2015) e aceito (01/08/2016) (Fator de impacto: 3.388)

A7) Toledo, P.R.A.B, Pezza, L., Pezza, H. R., & Toci, A. T. (2016). Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 705-719. Doi: 10.1111/1541-4337.12205 – Submetido (12/12/2015) e aceito (04/3/2016) (Fator de impacto: 4.903)

Capítulo em livro:

C1) Toledo, P.R.A.B., de Melo, M. M.R., Pezza H.R., Toci, A.T., Pezza L., Silva C.M. “Control of coffee samples quality - Geographic and Roasting Factors” in *Coffee: Production, Consumption and Health Benefits*. Editora: Nova Publications, pp. 51-66. ISBN: 978-1-63484-714-8 (Maio/2016)

Participação em eventos científicos:

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; TOCI, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C. M. Análise discriminante como ferramenta para controle de qualidade de café torrado. 2017. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras, realizado em Poços de Caldas -MG – Brasil.

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; Toci, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C. M. Otimização de parâmetros operacionais e análise de perfil aromático de extratos supercríticos de cafés gourmet brasileiros. 2016. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado 18º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica realizado em Florianópolis-SC – Brasil.

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; Toci, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C. M. Análise discriminante para rastreamento da origem das amostras de café torrado: uma ferramenta para um controle de qualidade abrangente de produtos relacionados com café. 2016. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado 18º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica realizado em Florianópolis-SC – Brasil.

Participação do seminário intitulado “New Challenges of Gas Chromatograph” ministrado no Hotel Holiday Inn, situado em Gaia/Porto, no dia 26 de maio de 2015.

Participação do Analytical Chemistry Symposium intitulado “Environmental Occurrence, Effects and Removal of Pharmaceuticals”, realizado na Universidade de Aveiro, no dia 26 de junho de 2015.

Participação do Workshop intitulado “ASTHMA management: New achievements and current challenges”, realizado na Universidade de Aveiro, 30 de setembro de 2015.

Participação do evento: "Ciência em 3 Atos" organizado pela Fundação Francisco Manuel dos Santos, devotado a discussão da ciência em Portugal. O evento foi realizado em Braga no dia 19 de novembro de 2015.

Supervisão de Iniciação Científica

Supervisão do aluno André Pinotti, do projeto PIBIB intitulado “Desenvolvimento de metodologia analítica ambientalmente amigável, simples e rápida para a determinação de adulterantes em café”.

Revisor de periódico

2017- Atual: Food Science and Biotechnology

Resumos apresentados em congresso científico:

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; Toci, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C.M. Análise discriminante como ferramenta para controle de qualidade de café torrado. 2017. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado Congresso Brasileiro de Pesquisas Cafeeiras, realizado em Poços de Caldas -MG – Brasil.

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; Toci, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C.M. Otimização de parâmetros operacionais e análise de perfil aromático de extratos supercríticos de cafés gourmet brasileiros. 2016. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado 18° ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica realizado em Florianópolis-SC – Brasil.

Toledo, P.R.A.B; Melo, M.M.R.; Toci, A. T.; Pezza, H. R.; Pezza, L; Silva, C.M. Análise discriminante para rastreamento da origem das amostras de café torrado: uma ferramenta para um controle de qualidade abrangente de produtos relacionados com café. 2016. Apresentação de Trabalho/Congresso no evento intitulado 18° ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica realizado em Florianópolis-SC – Brasil.

Alonso, G.G.; Ribeiro, M.V.M.; Toledo, P.R.A.B.; Milani, M.I.; Pezza, H.R.; Pezza, L. Desenvolvimento de uma metodologia analítica ambientalmente mais benigna na determinação de iodato em sais de cozinha por spot test-reflectância difusa. 55° Congresso Brasileiro de Química, 2015, Goiânia-GO. (Apresentação em pôster)

Alonso, G.G.; Ribeiro, M.V.M.; Toledo, P.R.A.B.; Pezza, H.R.; Pezza, L. Desenvolvimento de uma metodologia analítica ambientalmente mais benigna na determinação de iodato em sais de cozinha por spot test-reflectância difusa. XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2015, Araraquara-SP. (Apresentação em pôster)

3. Atuação Profissional

3.1. Professor de química da rede municipal de ensino na cidade de Matão/SP (2009-2012)

Enquadramento Funcional: Professor PEBII

DEDICATÓRIA

Essa etapa marcante da minha vida foi iniciada em março de 2014, ano que entrei no doutorado no Instituto de Química- UNESP Araraquara, recém-saído do mestrado. O primeiro ano foi trabalhoso, projeto novo, disciplinas e muitas informações novas. Nos anos seguintes, meus amigos, tanto do Brasil quanto do Exterior, foram determinantes para aumentar minha motivação, permitindo-me ser o melhor que conseguisse ser. No segundo ano em Portugal, um leque de desafios e oportunidades surgiram, tive uma visão mais ampla do mundo, fiz novas amizades que perdurarão para sempre, tive experiências novas, inesquecíveis e únicas que sempre lembrarei com muito carinho. Enganam-se aqueles que pensarem que foi um percurso fácil, aquele que percorri. Quem faz um doutorado vive dos resultados que obtém, porém nem sempre estes resultados são aqueles esperados, e é isso que nos diferencia e que nos dá mérito perante aos outros. A verdade é que estou muito feliz por isto, estar finalmente concluindo esta etapa, não porque chega literalmente ao fim, mas porque finalmente atingi um objetivo que me propus cumprir. Confesso que a sorte também esteve sempre comigo e, sorte de ter pessoas incríveis ao meu lado, e soube aproveitar o que a vida me foi dando. Talvez muitos tenham pensado que, mesmo com sorte, era impossível tudo isto me ter acontecido. Pois bem, quando as expectativas são baixas as surpresas são ainda maiores. Dedico também esta conquista a todos que fizeram parte dessa etapa da minha vida, fazendo do percurso a ser caminhado mais leve e feliz, sem o apoio da minha família esse momento não seria completo. Dedico também a minha filha Luisa que herdou o melhor de mim e o melhor da mãe originando numa personalidade, inteligência e carisma que admiro muito. A minha esposa Lívia que me deu sempre um amor puro, incondicionalmente e imensuravelmente, fazendo de mim um ser humano mais sensível e ao mesmo tempo me deu forças para enfrentar qualquer desafio ou adversidade que a vida me apresentasse. Enfim, é preciso viver, aprender, merecer. É preciso estar atento, observar, escutar. É preciso sorrir, ser solidário e ajudar. É preciso ousar e superar.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química – Unesp Campus Araraquara e CAPES pela investimento e apoio durante o período de doutorado.

Ao Prof. Dr. Leonardo Pezza e Profa. Dra. Helena R. Pezza pela orientação e conselhos durante todo o período de doutorado.

À Prof^ª Dr^ª Aline Theodoro Toci pela coorientação, grande amizade, pelos conselhos e todos os ensinamentos que me foram concedidos.

Ao Prof. Dr. Carlos Manuel da Silva e Marcelo de Melo pela orientação no exterior e colaboração que ajudaram muito no meu crescimento acadêmico.

Aos membros da banca examinadora pela atenção e importante colaboração que só fazem enriquecer ainda mais o trabalho desenvolvido.

Aos amigos do Grupo Fritz Feigl: Tiago, Eduardo, Dayana, Mayara, Cintia, Maria Izabel, Luiz, João e Marcos meu amigo/irmão, obrigado pelo carinho de todos, pelo companheirismo, amizade e apoio. Amigos são essencial para o nosso crescimento pessoal e profissional, espero que nossa amizade perdure por um longo tempo.

A todos os amigos que fiz no exterior (Marcelo, Elaine, Simão, Tom, Eva, Sangeetha, Altieres, Diana, Ana Magalhães, Alexys, Ivo, Luís e Helder) por todos os momentos inesquecíveis, sei que esses laços de amizade perdurarão por toda vida.

Ao amigo e irmão Marcos Vinício pelo companheirismo e convivência, por me fazer ser mais confiante, e pela oportunidade de aprender o verdadeiro significado da amizade.

Agradecimento especial a Sandro Marques de Carvalho por todos os conselhos, por sempre me fazer ver a vida de maneira positiva e feliz, meu sincero muito obrigado.

A todos os meus amigos muito obrigada por acreditar em mim e me incentivar ao longo de toda a caminhada. A todos os funcionários do Instituto de Química pela atenção e competência no atendimento a mim dispensado, meus agradecimentos sinceros.

“... Inspiração, e um pouco de café! E isso me basta! ”

Marcelli Neris

“A felicidade só é real quando compartilhada“.

Christopher McCandless

RESUMO

A qualidade do café e sua peculiaridade é intrinsicamente dependente de diversos fatores, dentre eles espécies/cultivares, origem geográfica, tipos dos grãos, colheita, processamento pós-colheita, torrefação e armazenamento. No presente trabalho revela-se a complexidade da relação entre a qualidade e composição aromática do café. Muitos aspectos abordados continuam sem ser totalmente elucidados, dentre eles, origem geográfica e processamento pós-colheita, enquanto outros, podem ser melhor compreendidos, tais como influência de espécies, qualidade de grãos e condições de armazenamento. No presente estudo alguns aspectos tais como origem geográfica, tipos dos grãos e torrefação foram avaliados e correlacionados através da composição volátil utilizando-se ferramentas de análise multivariada. Em todos os casos foram analisadas a composição volátil dos grãos de café através da técnica de *Headspace*-SPME. A correlação entre compostos voláteis e os fatores analisados foi constatada e, permitindo-se assim a elaboração de modelos discriminantes para a diferenciação de amostras de diferentes origens geográficas, grau de torrefação e selos de qualidade (tipos de grãos). Identificou-se também compostos voláteis marcadores de origem geográfica (macrorregiões e microrregiões), grau de torrefação e qualidade dos grãos. Dentre os marcadores voláteis encontrados no estudo o 2-metilbutanal é o marcador mais versátil, por ser considerado importante em todos os testes de discriminação geográfica, compostos como a 2-etilpirazina e 2,5-dimetilpirazina são importantes marcadores para ambas as avaliações de origem geográfica e de grau de torrefação. Do ponto de vista sensorial, estes dois compostos estão ligados a notas sensoriais de amendoim e avelã torrada. Os modelos propostos foram validados através de validação cruzada e testes de permutação. Os modelos propostos são de grande importância para o controle de qualidade e rastreabilidade de cafés torrados e, contribuem como alternativas não subjetivas de controle de qualidade de amostras de café. Também foi realizada uma revisão da literatura utilizando a técnica de extração supercrítica aplicada em diversas etapas do processamento do café, além disso, foi realizada também a otimização de parâmetros experimentais de SFE focado na obtenção de extratos ricos em compostos aromáticos, as melhores condições para maximizar a extração de óleos aromáticos foram 180 bar / 80 °C / 0% de etanol, que levaram a perfis aromáticos ricos de uma gama variada de classes químicas nomeadamente aldeídos, fenóis, cetonas e dicetonas, piridinas, pirazinas, ácidos carboxílicos, ciclopentenos, furanos, pirróis, álcoois e ésteres. Conseqüentemente, os parâmetros de processos específicos encontrado neste estudo (temperatura de 80 °C e pressão de 180 bar) podem então ser aplicados para produção em escala industrial visando a produção de extratos de café ricos em compostos aromáticos. Desta forma, podemos afirmar que o presente trabalho, além de fornecer ferramentas matemáticas baseadas em Análise discriminante (DA) com o objetivo de controlar a qualidade do café em diferentes aspectos, também inova na consideração de múltiplos fatores de qualidade.

Palavras-chave: Café; Aroma; Origem Geográfica; Controle de Qualidade; Fingerprint.

ABSTRACT

The quality of the coffee is dependent on several factors, among them species / cultivars, geographical origin, types of beans, harvesting, post-harvest processing, roasting and storage. In the present work the complexity of the relationship between the quality and aroma composition of the coffee was revealed. Many aspects remain to be fully elucidated, including geographic origin and post-harvest processing, while others may be better understood, such as species influence, grain quality, and storage conditions. In the present study, some aspects such as geographic origin, grain types and roasting were evaluated and correlated through the volatile composition using multivariate analysis tools. In all cases, the volatile composition of the coffee bean was analyzed using the Headspace-SPME technique. The correlation between volatile compounds and the mentioned factors was verified, allowing the elaboration of discriminant models for the differentiation between samples of different geographic origins, degree of roasting and quality seals (beans types). Volatile compounds were identified from geographic origin (macro-regions and micro-regions), degree of roasting and grain quality. Among the volatile markers suggested in the study, 2-methylbutanal is the most versatile marker found, because it is considered important in all geographical discrimination tests, compounds such as 2-ethylpyrazine and 2,5-dimethylpyrazine are important markers for both geographical origin and degree of roasting. From the sensory point of view, the two compounds are linked to sensory notes of peanut and toasted hazelnut. The proposed models were validated through cross validation and permutation tests. The proposed models are of great importance for the quality control and traceability of roasted coffee as non - subjective alternatives for quality control of coffee samples. A literature review was also carried out using the supercritical extraction technique applied in several stages of coffee processing. The optimization of the experimental parameters of SFE was also performed, and the best conditions to maximize the extraction of aromatic oils were 180 bar / 80 ° C / 0% ethanol, which led to rich aromatic profiles of a range of chemical classes, namely aldehydes, phenols, ketones and diketones, pyridines, pyrazines, carboxylic acids, cyclopentenes, furans, pyrroles, alcohols and esters. Consequently, specific process parameters found in this study (temperature of 80 ° C and pressure of 180 bar) can then be applied for industrial scale production for the production of coffee extracts rich in aromatic compounds. In this way, we can say that the present work, besides providing mathematical tools based on discriminant analysis (DA) with the objective of controlling the quality of coffee in different aspects, also innovates in the consideration of multiple factors of quality.

Keywords: Coffee; Aroma; Geographic Origin; Quality control; Fingerprint.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1-Principais regiões brasileiras produtoras de cafés arábica e robusta (2017).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2- Mapa dos principais produtores brasileiros de café e espécies cultivadas.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3- Principais defeitos de grãos de café (Fonte ABIC (11)).....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4- Degradação de ácido quínico e cafeico.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5 - Representação esquemática da relação entre compostos precursores e voláteis.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 6 - Pontuações discriminantes e valores centroides do modelo de DA para os quatro graus de torrefação de café</i>	<i>82</i>
<i>Figura 7 - Resultados do teste de permutação: total de 10.000 permutações dos dados originais: (A) Erro de previsão individual (Q^2) e (B) Número de Erros de Classificação (NeC)</i>	<i>85</i>
<i>Figura 8- Produção mundial de café em 2014/2015 (USDA, 2015).....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 9 -Regiões geográficas (círculos coloridos) utilizados para agrupar os dados de amostras de café (ícones vermelhos) na Análise Discriminante.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 10- Pontuações discriminantes e valores centroides do modelo de DA para as quatro regiões geográficas.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 11- Resultados dos testes de permutação dos dados: A, B e C referem-se a “Quatro regiões geográficas”, “Brasil vs. Outros” e “Brasil vs. América” respectivamente. Os quadrantes superiores (A1, B1 e C1) referem-se ao Número de Erros de Classificação (NeC), e os inferiores (A2, B2, C2) compreendem as Medidas de erro de Previsão Individual (Q^2).</i>	<i>108</i>
<i>Figura 12- Pontuações discriminantes para (A) “Brasil vs. Outros” e (B) “Brasil vs. América”. Os centroides de grupo em (A) são -2,062 para o Brasil e 0,281 para Outros Produtores, em (B) são -5.655 para o Brasil e 2.424 para América.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 13- Análise discriminante do perfil aromático dos principais estados brasileiros produtores de café</i>	<i>131</i>
<i>Figura 14- Símbolos dos Selos de Qualidade PQC - ABIC, 2017</i>	<i>133</i>
<i>Figura 15- Análise discriminante do perfil aromático de cafés brasileiros com diferentes selos de qualidade.</i>	<i>135</i>
<i>Figura 16 – Comparativo por agrupamento de classes químicas de cafés de baixa qualidade (com defeitos) e cafés de alta qualidade (Gourmet).....</i>	<i>137</i>

<i>Figura 17 – Aplicação da SFE em alguns estágios do processamento do café, seus objetivos e produtos-alvo.</i>	142
<i>Figura 18- Ano de publicação médio dos artigos compilados, classificados por matéria-prima e pelo produto alvo.</i>	144
<i>Figura 19- Gráfico % (m/m) de composição média de extratos obtidos via SFE para o café verde (A), café torrado (B) e borra de café (C) (média referente a cafés da espécie arábica) (5,61).</i>	151
<i>Figura 20-Principais moléculas alvo extraídos por SFE</i>	154
<i>Figura 21- Esquema conceitual de um processo de extração com SC-CO₂ para aplicações em biomassas.</i>	161
<i>Figura 22-Esquema de um dos primeiros processos patenteados (EUA, 1974) para descafeinação de café verde utilizando SC-CO₂ (12).</i>	163
<i>Figura 23- Esquema do processo de descafeinação de café da Kraft Foods localizada em Houston (Texas, EUA) (112).</i>	164
<i>Figura 24- Instalação de descafeição de café Lavazza localizada em Pozzilli (Itália). Créditos (114)</i>	165
<i>Figura 25-Típica unidade de escala de laboratorial de SFE. Transcrito de (49).</i>	166
<i>Figura 26- Dimensões de unidades de SFE de escala de laboratório utilizada na pesquisa.</i>	167
<i>Figura 27-Melhores condições de operação - para as publicações envolvendo extrações em amostras de café (cru, torrado e borra de café) para diferentes objetivos (Tabela 26).</i> ...	169
<i>Figura 28-Distribuição das densidades de SC-CO₂ dos trabalhos descritos na Figura 27.</i>	171
<i>Figura 29-Comparação entre as curvas de extração obtidas para a cafeína pura (□) e para a Extrato total de casca de café (•). Condições: 60°C e 200 bar (linha tracejada: conexão linear, linha sólida: linha de tendência polinomial de segundo grau).</i>	174
<i>Figura 30- Proporção típica de superfície/volume de matrizes de café em diferentes fases de processamento como função do tamanho das partículas e proporções dos estudos de SFE compilados para este capítulo.</i>	175
<i>Figura 31- Parâmetros de solubilidade de SC-CO₂ (com e sem co-solventes) em função da pressão em relação aos parâmetros de solubilidade calculada para vários componentes encontrados no café.</i>	178

<i>Figura 32-Estimativa de preço comercial de produtos de café propenso a ser obtida por SFE.</i>	180
Figura 33- Esquema de extração supercrítica realizado para as amostras de café	201
Figura 34-Gráfico de efeitos normalizados para extratos supercríticos	204
Figura 35- Gráficos de Pareto e Efeitos principais para planejamento fatorial de extratos de café.....	206
Figura 36- Comparativo por classes químicas dos compostos voláteis presentes na fração aromática dos extratos via SFE obtidos no Planejamento fatorial completo	207
Figura 37- Cromatogramas SFE-SPME-GC-MS vs Soxhlet-SPME-GC-MS.....	208

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1- Compostos de impacto para o café torrado</i>	40
<i>Tabela 2 - Principais compostos voláteis relacionados com as espécies, origens geográficas e parâmetros de armazenamento de grãos de café brutos (B) ou torrados (T).</i>	43
<i>Tabela 3 - Aumento dos principais compostos voláteis relacionadas à grãos defeituosos crus (B), torrados (T) e parâmetros de pós-colheita.</i>	52
<i>Tabela 4 - Resumo da base de dados compilada de amostras de C. arábica para a análise discriminante</i>	77
<i>Tabela 5 - Resultados da adequação compostos para uso como referência para a normalização do banco de dados</i>	80
<i>Tabela 6 - Desempenho das funções discriminantes e respectiva explicação de variância</i>	81
<i>Tabela 7- Coeficientes não-padronizados (β_i) das duas funções discriminantes para os graus de torrefação de amostras de café</i>	81
<i>Tabela 8 - Desempenho geral de classificação (unidades e %) do modelo de DA, com e sem validação cruzada (VC)</i>	83
<i>Tabela 9 - Compostos odorizantes de impacto e respectivas notas sensoriais encontrados em grãos de café torrado.</i>	92
<i>Tabela 10- Resumo do banco de dados de amostras de café para a análise discriminante.</i>	97
<i>Tabela 11-Resultados de adequação para uso de compostos de referência para a normalização do banco de dados</i>	101
<i>Tabela 12-Desempenho das funções discriminantes obtidos para as “Quatro regiões geográficas”.</i>	102
<i>Tabela 13- Coeficientes das funções discriminantes propostos para cada um dos três estudos de discriminação.</i>	102
<i>Tabela 14 - Desempenho geral de classificação (contagem e %) do modelo de DA, com e sem a validação cruzada (VC), para o estudo diferenciação das quatro regiões geográficas.</i>	105
<i>Tabela 15- Testes de validação para os estudos "Quatro Regiões Geográficas" (VT1-4), "Brasil vs. Outros" (VT5-6) e "Brasil vs. América" (VT7-8). VT_i = sigla do número do teste de validação.</i>	106

<i>Tabela 16- Desempenho de classificação geral (unidade e %) do modelo de DA, com e sem validação cruzada (VC), para o estudo “Brasil vs. outros”.</i>	112
<i>Tabela 17- Desempenho da classificação geral (unidade e %) do modelo de DA, com e sem validação cruzada (VC), para o estudo “Brasil vs. América”.</i>	113
<i>Tabela 18- Principais marcadores voláteis para a diferenciação de cafés de acordo com origem geográfica e grau de torra.</i>	116
<i>Tabela 19- Amostras de cafés analisadas de diferentes produtores brasileiros</i>	124
<i>Tabela 20- Dados obtidos através da etapa de torrefação das amostras de cafés brasileiros.</i>	125
<i>Tabela 21- Compostos voláteis identificados no Headspace de cafés brasileiros de diferentes regiões geográficas.</i>	127
<i>Tabela 22- Coeficientes não padronizados das funções discriminantes propostas para discriminação de acordo com origem geográfica (Produtores Brasileiros)</i>	130
<i>Tabela 23- Desempenho geral da classificação (unidade / %) do modelo DA, com e sem validação cruzada (VC), para o estudo de diferenciação dos quatro maiores estados produtores de café</i>	132
<i>Tabela 24- Coeficientes não padronizados das funções discriminantes propostas para discriminação de acordo selos de qualidade</i>	134
<i>Tabela 25- Desempenho geral da classificação (contagem / %) do modelo DA, com e sem validação cruzada (VC), para o estudo de diferenciação através de selos de qualidade.</i>	136
<i>Tabela 26- Publicações abrangendo SFE em café (café verde, torrado e borra de café) entre o período de 1974 a 2016 e suas respectivas características.</i>	145
<i>Tabela 27- Resumo das aplicações e respectivas propriedades de compostos propensos a serem extraídos via SFE em amostras de café.</i>	184
<i>Tabela 28 - Codificação e níveis das três variáveis independentes consideradas para o Design Experimental</i>	200
<i>Tabela 29- Extrações via Soxhlet de cafés brasileiros</i>	200
<i>Tabela 30- Resultado de rendimentos em massas obtidos através da SFE em amostras de café de acordo com o Planejamento Fatorial completo realizado</i>	202
<i>Tabela 31- Resultado em função de área de pico de compostos voláteis quantificados na fração aromática dos extratos obtidos através da SFE em amostras de café de acordo com o Planejamento Fatorial Completo realizado.</i>	203

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

ABIC- Associação Brasileira das Indústrias do Café

CDPC- Conselho Deliberativo de Política do Café

CGA - Ácidos clorogênicos

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento

CQA - Ácido cafeoilquínico

DA – Discriminant Analysis (Análise Discriminante)

DOC - Denominação de Origem Controlada

DOE- Design of Experiments

DOP - Designação de Origem Protegida

FDA - Food and Drug Administration

GC- Gas chromatography (Cromatografia Gasosa)

Headspace- Espaço de cabeça do vial

HSV - Vírus Herpes Simplex

IBC - Instituto Brasileiro do Café

IGP - Indicação Geográfica Protegida

MS- Mass spectrometry (Espectrômetro de massa)

NeC - Número de Erro de Classificação

OCV - Óleo de café verde

OIN - Organização Internacional de Normalização

PCA - Principal Component Analysis (Análise de componentes principais)

PQC- Programa de Qualidade do Café

PVA - Defeitos pretos, verdes e ardidos

SC - Supercrítico

SFE - Supercritical Fluid Extraction (Extração por Fluido Supercrítico)

SPME- Solid Phase Micro Extration (Extração em micro fase sólida)

TBLT - Temperatura Baixa em Longo Tempo

TECT - Temperatura Elevada em Curto Tempo

USDA - U.S. Department of Agriculture

VC – Validação Cruzada

Sumário

Capítulo 1 – Introdução Geral	47
1.1 Café e História.....	24
1.2 Café no Brasil	24
1.3 Aspectos Agronômicos Variedades.....	25
1.4 Café Arábica.....	26
1.5 Produtores de Café Brasileiros	26
1.6 Qualidade e classificação	30
1.6.1 Cafés Especiais	31
1.7. Selos de qualidade.....	31
1.8. Origem geográfica e qualidade.....	32
1.9 Quimiometria aliada a controle de qualidade de alimentos	32
1.10 Estado da arte	33
1.10 Referências Bibliográficas	34
2. Capítulo 2 - Objetivos	37
2.1. Geral	37
2.2. Específico.....	37
Capítulo 3– Relação entre os diferentes aspectos relacionados à qualidade do café e seus compostos voláteis.	38
3.1 Introdução	39
3.2 Espécies e cultivares.....	41
3.3 Origem geográfica.....	44
3.4 Grãos Defeituosos e Tipos de Bebidas	48
3.5 Processamento (pós-colheita)	55
3.6 Torrefação	57
3.7 Armazenamento.....	63
3.8 Conclusões	66
3.9. Referências	68
Capítulo 4–Ferramenta de análise discriminante confiável para o controle do grau de torrefação de amostras de café através de marcadores químicos.	74
4.1 Introdução	75
4.2 Modelagem	76
4.3 Materiais e métodos	78
4.3.1 Amostras de Café.....	78
4.3.2 Caracterização química	79
4.4 Resultados e discussão	79

4.4.1 Normalização preliminar dos resultados.....	79
4.4.2. Discriminação de amostras de acordo com graus de torrefação.....	80
4.5. Conclusões	86
4.6. Referências	87
Capítulo 5- Análise discriminante para desvendar a origem de amostras de café torrado: Uma ferramenta para o controle de qualidade de produtos relacionados ao café.	89
5.1. Introdução	90
5.2. Modelagem	94
5.3. Base de dados compilada.....	99
5.3.1. Amostras de café.....	99
5.3.2. Caracterização Química.....	100
5.4. Resultados e discussão	100
5.4.1- Normalização preliminar dos dados.....	100
5.4.2. Discriminação das amostras de acordo suas origens geográficas	101
5.4.3- Diferenciação específica de amostras de café brasileiras	109
5.4.4-Fatores Geográficos e Ambientais e Aroma do Café	113
5.5. Conclusão	117
5.6. Referências	118
Capítulo 6- Discriminação de amostras de cafés de acordo com origem geográfica em escala nacional e através de selos de qualidade	120
6.1 Introdução	121
6.2. Materiais e Métodos	122
6.2.1 Amostras.....	122
6.2.2 Torra das amostras.....	122
6.2.3 Extração por <i>Headspace</i> -SPME:.....	123
6.2.4. Análise por GC-MS:.....	123
6.2.5 Identificação dos compostos voláteis:	123
6.2.6. Construção de modelos estatísticos:.....	123
6.3. Resultados e discussão:	124
6.3.1 Detalhamento das amostras analisadas provenientes de diferentes produtores brasileiros	124
6.3.2 Torrefação das amostras (Cálculo de perda de massa).....	125
6.3.3 Identificação dos compostos voláteis.	126
6.3.4 Análise Quimiométricas	130
6.4 Conclusões	137

6.5 Referências	138
Capítulo 7- Extração supercrítica de café cru, torrado e borra: tendências modernas de uma aplicação histórica e de referência.....	140
7.1. Introdução	141
7.2. SFE em diferentes etapas do processamento de café.....	141
7.2.1. Grãos de café cru	142
7.2.2. Grãos de café torrado.....	143
7.2.4. Borra de Café.....	143
7.3. Compostos extratáveis de café por SFE	148
7.3.1. Componentes insolúveis.....	148
7.3.2. Componentes solúveis	148
7.3.3. Lipídeos	152
7.3.4. Cafeína.....	153
7.3.5. Compostos fenólicos (Ácidos Clorogênicos)	155
7.3.6. Diterpenos.....	156
7.3.7. Acrilamida	157
7.3.8. Imidazóis	158
7.3.9. Aroma e compostos odorantes.....	159
7.4. Tecnologia SFE	159
7.4.1. Descafeinação com SC-CO ₂ : um dos primeiros processos de SFE.....	161
7.4.2. Meio supercrítico	162
7.4.3. Condições de funcionamento e estratégia	162
7.4.4. Processos de escala industrial.....	163
7.4.5. Processos atuais em escala de laboratório	165
7.5. Condições Operacionais.....	167
7.5.1. Pressão e temperatura	167
7.5.2. Co-solvente.....	171
6.5.3. Taxa de fluxo	173
7.5.4. Tamanho de partícula	174
7.6. Solubilidade de extratos em SC-CO₂	176
7.6.1. Estimativa teórica	176
7.7. Aspectos econômicos de SFE em extratos de café	179
7.8. Conclusões	185
7.9. Referências	186
Capítulo 8– Otimização da metodologia de SFE para extração de compostos voláteis em café torrado.	195

8.1. Introdução	196
8.2. Materiais e Métodos	197
8.2.1. Amostras	197
8.2.2. Torrefação das amostras	197
8.2.3. Extração Soxhlet.....	197
8.2.4. Extração Supercrítica.....	197
8.2.5. Extração por <i>Headspace</i> -SPME	198
8.2.6. Análise por GC-MS	199
8.2.7. Identificação dos compostos voláteis	199
8.2.8. Design de experimentos (DoE).....	199
8.3. Resultados e discussão:	200
8.3.1. Extração Soxhlet.....	200
8.3.2. Extração com fluido supercrítico	201
8.4. Triagem das Variáveis e Planejamento Fatorial	201
8.5. Separação por classes químicas.....	207
8.6. Conclusões	208
8.7. Referências	209
Capítulo 9. Conclusões Gerais.....	211
9. Capítulo 10 - Índices Acadêmicos	214

Capítulo 1 – Introdução Geral

1.1 Café e História

O mercado cafeeiro entre os anos de 1905 a 1990 contou com altas e baixas, lucros e prejuízos que se refletiram em vários aspectos da vida socioeconômica brasileira (1). Leis foram criadas, hábitos de convívio social foram estabelecidos e até mesmo o campo da arte foi afetado. Ícones da literatura brasileira como Monteiro Lobato, Oswald de Andrade, Manuel Bandeira e Carlos Drummond de Andrade imortalizaram em suas palavras a magia do café e sua importância em diferentes aspectos (2).

“O café excita o espírito, desde que este seja capaz de excitação.”

Carlos Drummond de Andrade.

A produção comercial de café é baseada principalmente em duas espécies, a *Coffea arabica* (café arábica) e *C. canephora* (café robusta ou conilon) (1). Na Uganda e outros países da África Central, existe a tradição centenária de cultivo de café (principalmente *C. canephora*), existe também o hábito de mastigar as frutas secas ou os grãos por seu efeito estimulante (3). No início do século XVIII, o café tornou-se um produto importante nos mercados internacionais dos países do Ocidente, estimulando, assim, a sua cultura nas colônias europeias (2).

1.2 Café no Brasil

O café foi introduzido no Brasil em 1727, as primeiras mudas foram plantadas em Belém (Pará) e em seguida no Maranhão. Em 1760 vieram do Maranhão para o Rio de Janeiro, expandindo-se pela encosta da Serra do Mar e atingindo o Vale do Paraíba em 1780. Até o ano de 1860 o estado do Rio de Janeiro manteve a hegemonia da economia cafeeira, seguido do estado de São Paulo e Minas Gerais. A comercialização se fazia pelo porto do Rio de Janeiro, tornando a cidade o seu centro financeiro controlador. Em 1731 chegavam à Portugal sacas de café provenientes do norte do Brasil. No entanto, durante o século XVIII, a economia do país era baseada na mineração, na cana-de-açúcar e no algodão que ainda eram os seus grandes produtos agrícolas (2,4).

O Brasil encontrou no plantio do café um produto de exportação cuja produção tinha como fator básico o clima e assim, reintegrou-se nas linhas de expansão do comércio internacional. Beneficiando-se do solo e do clima brasileiros as lavouras de café tiveram uma rápida expansão. Além das condições naturais brasileiras, o desenvolvimento do mercado

norte americano, possibilitou que o Brasil se tornasse grande exportador de café. No início do século XIX o café torna-se o maior artigo de exportação brasileira, sendo que os Estados Unidos consumiam mais de 50% dessa produção (5).

Em 1952 foi criado o Instituto Brasileiro do Café (IBC), com o objetivo de definir a política para o setor, controlar e coordenar a estratégia do sistema desde a produção até a comercialização interna e externa. Atuando no âmbito do Ministério da Indústria e do Comércio, o IBC dava assistência técnica e econômica à cafeicultura e ao seu beneficiamento, controlava a comercialização tanto para consumo interno como para exportação, elaborava estudos e pesquisas que favoreciam a cultura e a economia cafeeira e executava a política econômica traçada pelo Conselho Monetário Nacional, baseando suas decisões nos dados fornecidos pelo próprio IBC, principalmente quanto a custos de produção, expectativa de exportação, níveis de produção, abastecimento do consumo interno e industrialização do produto (6). Posteriormente, em 12 de março de 1973 foi criada a Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC, que surgiu da necessidade de aglutinar as ações desenvolvidas pelos Sindicatos estaduais da atividade industrial torrefadora, com o objetivo de coordenar e defender os interesses em âmbito nacional (1).

1.3 Aspectos Agronômicos Variedades

A planta do café é membro da família dos *Rubiaceae*, que inclui mais de 100 espécies, sendo a maioria delas arbustos tropicais. Existem pelo menos 25 espécies de café importantes, todas originárias da África e de algumas ilhas do Oceano Índico, todas são arbustos que medem de 2 a 2,5 metros de altura, podendo atingir até 10 metros.

Do ponto de vista econômico, as duas espécies mais importantes cultivadas no mundo são a *Coffea arabica* (arábica) e a *Coffea canephora* (robusta ou conilon) (7). A espécie arábica produz cafés de melhor qualidade, mais finos e requintados, além de possuir aroma intenso e os mais diversos sabores, com inúmeras variações de corpo e acidez (8). Os cafés de melhor qualidade utilizam somente combinações de café arábica. A espécie robusta, originária da África, tem um cultivo mais rude, podendo ser cultivada ao nível do mar e não possui sabores variados nem refinados como a arábica, porém por apresentar mais sólidos solúveis, é de grande utilização nas indústrias de cafés solúveis ou em procedimentos de *blendagem*¹(7).

¹ consiste na mistura de cafés de diferentes espécies/tipos, proporcionado um produto final alternativo

1.4 Café Arábica

O café arábica, de grande importância econômica nas regiões que o cultivam, é um produto de qualidade superior, seu cultivo encontra excelentes resultados em regiões montanhosas com altitude entre mil e dois mil metros. É adaptado ao clima úmido com temperaturas mais amenas, sendo seu cultivo mais adequado se dá em regiões de temperaturas médias entre 18°C e 23°C (7).

O termo arábica designa genericamente os produtos obtidos a partir dos cultivares e variedades dessa espécie, tais como: Mundo Novo, Acaia, Catuaí Vermelho e Amarelo, Bourbon Vermelho e Amarelo (7).

- Mundo Novo – sua principal característica é o vigor vegetativo aliado à excepcional produtividade de algumas plantas. Adaptações de linhagens do Mundo Novo tem preferência em colheitas mecanizadas. Possui maturação mais uniforme, o que possibilita um melhor tipo de café colhido e sua frutificação é mais precoce, representando maior resistência em áreas sujeitas a geadas.
- Acaia – apresenta frutos com sementes de maior tamanho e com boa produção. Essa variedade surgiu da seleção de linhagens do cultivar Mundo novo.
- Catuaí Vermelho e Amarelo – também são originários de linhagem do cultivar Mundo Novo, apresentam plantas vigorosas e produtivas, além de boa adaptação em todas as regiões cafeeiras do país. As adaptações de linhagem Catuaí apresentam boa produtividade, porte baixo, o que facilita a colheita especialmente em regiões montanhosas, são menos prejudicadas por deficiências de cálcio, magnésio e zinco e também mais resistentes à ferrugem do cafeeiro.
- Bourbon Vermelho e Amarelo – apresenta precocidade na maturação dos frutos e se desenvolve bem em regiões de maior altitude. Tem se mostrado pouco vigoroso, principalmente em regiões de solo com baixa fertilidade. Apresenta menor resistência à ferrugem, se recuperando mais lentamente, acentuando-se no ciclo bienal de produção. (7).

1.5 Produtores de Café Brasileiros

O Brasil apresenta um parque cafeeiro complexo e diversificado, dispõe de grandes extensões de terra e diferentes altitudes além de produzir, conseqüentemente, uma grande variedade de tipos de bebidas, o que o favorece em relação a outros países concorrentes. Além

disso, o país lidera o processo de desenvolvimento tecnológico, com destaque para a irrigação, fertirrigação, mecanização e beneficiamento (9).

São 6 as principais regiões brasileiras produtoras de café, concentradas nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Bahia, Rondônia e Paraná. O país produz tanto cafés da variedade arábica quanto robusta, de diferentes tipos, qualidades e sabores, atualmente cerca de 75% de todo o café produzido no Brasil é arábica (Figura 1) (10).

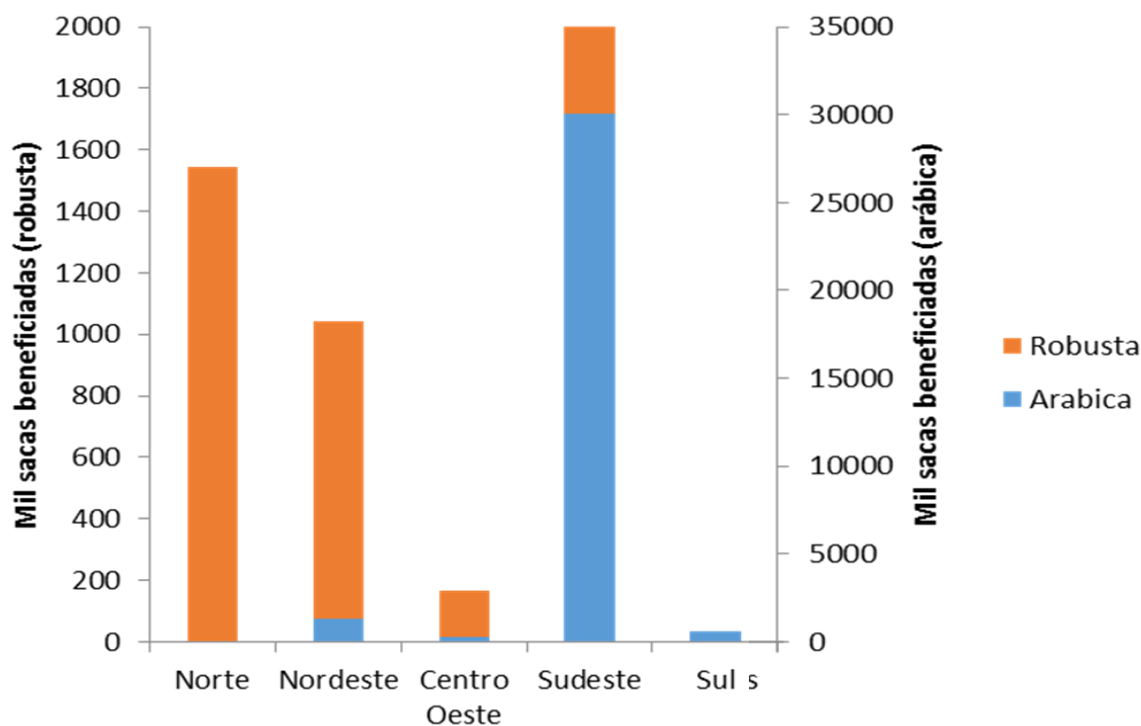


Figura 1-Principais regiões brasileiras produtoras de cafés arábica e robusta (2017).

Fonte: Conab (11)

As grandes extensões do Brasil permitem um cultivo diversificado e com características de bebida únicas sensoriais de cada região (Figura 2). As dimensões continentais de nosso país permitem as mais diversas variações de climas e ambientes naturais. Conseguimos encontrar em um único território climas equatorial, sub-árido, tropical e subtropical. Isto se dá devido ao fato de que o Brasil conta com uma área de 8.516.403 km² e é traçado tanto pela linha do Equador quanto pelo Trópico de Capricórnio. Portanto, é um território que conta com características climáticas bem diferentes (9).

As principais regiões brasileiras juntas, produzem em média 43 milhões de sacas (11) ao ano, sendo os principais produtores de café arábica, dentre elas destacam-se:

- Sul de Minas (MG)

- Cerrado (MG)
- Chapada de Minas (MG)
- Montanhas de Minas (MG)
- Mogiana (SP)
- Centro-Oeste (SP)
- Montanhas do Espírito Santo (ES)
- Norte Pioneiro do Paraná (PR)
- Planalto da Bahia (BA)
- Cerrado da Bahia (BA)

A produção de café robusta está concentrada nas regiões:

- Conilon Capixaba (ES)
- Rondônia (RO)

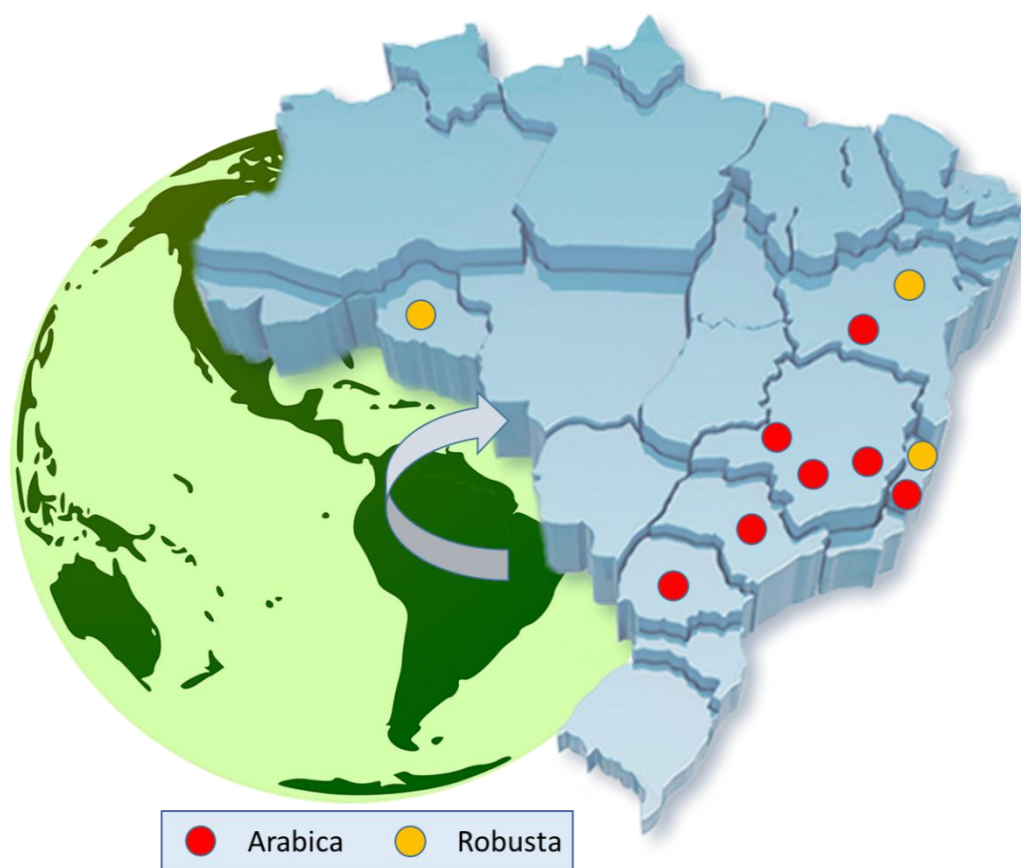


Figura 2- Mapa dos principais produtores brasileiros de café e espécies cultivadas.

Fonte: Conab (11)

Cada região possui características sensoriais peculiares que tornam a bebida final única. No parágrafo que segue podemos destacar as características sensoriais peculiares de cada região produtora:

Cerrado Mineiro (MG)– são caracterizados pela bebida fina, corpo forte e excelente aroma e doçura. São produzidos em altitudes entre 800 e 1.200 m, esta região tem estações bem definidas: verões quentes e chuvosos seguidos por invernos secos e frios, ou seja, o clima ideal para o cultivo de cafés que resultaram em uma bebida de alta qualidade. O padrão climático do Cerrado é singular e ajuda a produzir excelente cafés que são processados via natural (secos ao sol) (10).

Sul de Minas (MG)– esta região produz cafés da espécie arábica, os cultivos dessa região atingem as melhores classificações de bebida (estritamente mole ou mole), encorpados com alta acidez e um sabor doce característico. O Sul de Minas é a maior região produtora de cafés arábica brasileira, cultivados em altitudes entre 850 m e 1.250 m e temperatura média anual entre 22 e 24°C (10).

Mogiana (SP)– os cafés dessa região produzem uma bebida bastante encorpada, com aroma frutado e sabor suave e adocicado. Uma das mais tradicionais regiões produtoras de café arábica, a Mogiana está localizada ao norte do estado de São Paulo, com cafezais a uma altitude que varia entre 900 e 1.000 m, como temperatura média anual é bastante amena (em torno de 20°C) a região produz somente café da espécie arábica, sendo que as variedades mais cultivadas são o Catuaí e o Mundo Novo (10).

Paraná (PR)– os cafés produzidos no norte do paraná proporcionam uma bebida extremamente encorpada, com notas amargas acentuadas, aroma caramelizado e acidez normal. A altitude média de cultivo é de 650 metros, sendo que na região do Arenito, a altitude é de 350 metros e na região de Apucarana chega a 900 metros (10).

Bahia (BA)– esta região produz cafés da espécie robusta e arábica, os cultivos dessa região proporcionam uma bebida com sabor suave, levemente achocolatado, pouco corpo e com notável acidez. Dentre as regiões baianas produtoras de café destacam-se a do Planalto, mais tradicional produtora de café arábica, a região Oeste, também produtora de café Arábica, sendo uma região de cerrado com irrigação e a Litorânea, com plantios predominantes do café robusta (10).

Espírito Santo (ES)– esta região produz cafés da espécie robusta e arábica, os cultivos da espécie robusta ocupam a grande maioria do parque cafeeiro estadual e respondem por quase 2/3 da produção brasileira, os cultivos são em regiões de baixa altitude com temperaturas

médias elevadas. O estado do Espírito Santo coloca o Brasil na posição de segundo maior produtor mundial de robusta (10).

Rondônia (RO)– é o sexto maior estado produtor de café e o segundo maior produtor de robusta do país, sua produção é constituída exclusivamente de café robusta (10).

1.6 Qualidade e classificação

Devido às indicações de aumento de mercado das últimas décadas, houve a criação do “Programa de Qualidade do Café” (PQC) pelo Conselho Deliberativo de Política do Café (CDPC) e lançado pela Associação Brasileira das Indústrias do Café (ABIC) em 2004. Para cafés torrados e moídos são descritas três categorias: Tradicional (arábica *blend* com conilon até limite de 30%), Superior (*blend* com até 15% de conilon) e *gourmet* (somente arábica) (1). Para essa classificação, além das diferentes proporções de café conilon, são sugeridas porcentagem máxima de grãos defeituosos e pontuação na análise sensorial. Enquanto as designações Tradicional, Superior e Gourmet dizem respeito à qualidade, os termos clara, média e escura são empregados para indicar o grau de torrefação (1). O programa consiste não somente no controle da qualidade dos *blends* comerciais, mas também na educação do torrefador e do consumidor em relação a este tema. Por isso, há um grande interesse na caracterização química dos cafés brasileiros e na identificação de compostos que possam ser usados futuramente como marcadores de qualidade.

Para se ter uma ideia da diferenciação econômica entre as diferentes qualidades de café, em dezembro de 2016, os preços dos cafés Tradicionais, nas prateleiras do varejo variaram em média de R\$ 16,17/kg, enquanto os cafés *Gourmet* variaram em uma média de R\$ 48,66/kg. Os consumidores têm procurado diferentes variações de cafés, criando assim uma consistente evolução para atender os consumidores mais atentos à diferenciação de regiões, sabores, certificações, entre outros (10).

Devido ao sabor suave e peculiar, o consumo no mercado internacional de cafés de alta qualidade também tem aumentado significativamente, sendo o Brasil o principal país que tem condições de sustentar esta demanda no futuro (1). Entretanto, o consumo de cafés especiais no país ainda é pequeno, devido à falta de divulgação e ao preço que é de duas a quatro vezes maior do que os cafés comuns (Tradicionais). No entanto, esse mercado vem começando a conquistar espaço interno, reproduzindo, tardiamente, uma realidade já existente no mercado exterior. O Brasil destaca-se na produção de cafés especiais há pouco mais de 10 anos e tem conquistado o mercado exterior com o produto, atualmente, o volume anual está em torno de 500 mil sacas de 60 quilos (1)

1.6.1 Cafés Especiais

É conhecido que a qualidade do café está estritamente relacionada com os diversos constituintes químicos responsáveis pelo seu aroma e sabor, os quais por sua vez, estão determinados por fatores pré e pós-colheita (12). A demanda por cafés especiais no mercado mundial vem crescendo em proporções muito maiores que a de cafés comuns. A qualidade diferenciada dos cafés especiais está relacionada com a qualidade intrínseca do café, representando tudo aquilo que os grãos possuem em termos de compostos químicos que, após a torrefação, irão proporcionar aroma, sabor, acidez, doçura e amargor à bebida (13). Cada vez mais, os países produtores de café mostram interesse na compreensão dos fatores ambientais, genéticos e tecnológicos que afetam a qualidade (14).

De modo geral, qualquer cultivo da espécie arábica tem potencial para a produção de cafés de alta qualidade, desde que uma série de fatores sejam cuidadosamente seguidos, tais fatores vão desde o plantio até o momento que o café é servido na xícara. Adicionalmente, tem-se verificado que sabores e aromas diferenciados ocorrem com mais frequência em algumas variedades específicas. O cultivo da variedade Bourbon tem qualidades intrínsecas mundialmente conhecidas, devido às suas características sensoriais, sendo utilizado para a produção de cafés especiais em diversas regiões do mundo (10).

1.7. Selos de qualidade

Embora o Brasil seja o maior produtor e exportador mundial, no mercado internacional sua imagem é de fornecedor de grande quantidade de cafés comuns e de baixo preço, enquanto outros países, como Colômbia, Guatemala, Costa Rica e Quênia, são reconhecidos como produtores de cafés de qualidade, conseguindo, dessa forma, agregar valor ao seu produto (10). Contudo, considera-se que o Brasil tenha condições favoráveis para aumentar a sua participação no mercado de cafés especiais, dada a diversidade de seu parque cafeeiro e o elevado nível tecnológico aplicado na cafeicultura. Para que isso se torne realidade, são necessários investimentos, tanto no setor produtivo quanto na pesquisa científica e tecnológica, tendo em vista o aperfeiçoamento de técnicas que contribuam efetivamente para o aprimoramento da qualidade do café (13).

De acordo com “Programa de Qualidade do Café” cafés torrados e moídos podem receber os seguintes selos de qualidade: *Gourmet*, constituído unicamente com cafés arábica de bebida mole e estritamente mole, com 0% (ausência) de defeitos pretos, verdes e ardidos (PVA), preto-verdes e fermentados; Superior: cafés arábica/robusta de bebida mole a dura, com um máximo de 10% de defeitos pretos, verdes e ardidos (PVA) e ausência de grãos preto-verdes e/ou fermentados. Admite-se a utilização de grãos de safras antigas, desde que seu

gosto não seja preponderante; Tradicional: constituído de cafés arábica/robusta variando a bebida de mole a dura, com um máximo de 25% de defeitos pretos, verdes e ardidos, e ausência de grãos pretos-verdes e fermentados, admitindo-se a utilização de grãos de safras passadas desde que o seu gosto não seja pronunciado e nem preponderante (1).

1.8. Origem geográfica e qualidade

Alguns países têm adotado denominações diferentes para rotular seus cafés como "Produto Típico", "IGP-Indicação Geográfica Protegida", "DOC-Denominação de Origem Controlada", entre outras, a fim de dar-lhes valor adicional. Além disso, os termos "Típico", "Geográfico" e "Origem" são amplamente pensados como algo ancorado às tradições locais, contendo matérias-primas originais. O mais importante é que esses produtos possuem características organolépticas particulares, que não são reproduzíveis quando produzidas em lugares diferentes.

1.9 Quimiometria aliada a controle de qualidade de alimentos

A quimiometria é uma ferramenta muito valiosa no controle de qualidade e análise de alimentos. Um dos atributos de avaliação amplamente realizados nas cooperativas cafeeiras é a "prova da xícara", onde é realizado um teste sensorial e atribuída uma nota a bebida e, conseqüentemente ao grão que deu origem a bebida, no entanto, isso pode ser subjetivo quando queremos avaliar aspectos de qualidade de maneira não subjetiva. Por outro lado, através da análise da fração volátil utilizando técnicas com *Headspace*-SPME e GC-MS aliada a métodos matemáticos/estatísticos é possível delinear procedimentos experimentais para encontrar a máxima informação química relevante, através dos dados obtidos. Assim, ferramentas quimiométricas nos permitem desenvolver modelos que estimem propriedades, por análise de um conjunto de variáveis (no caso os compostos voláteis presentes no café), considerando não apenas as variáveis individuais, mas também possíveis correlações entre elas. Dentre as ferramentas estatísticas disponíveis, vários métodos de análise de dados multivariados podem ser utilizados para esse fim, o mais utilizado é a PCA (Análise de Componentes Principais), que visa reduzir o tamanho do conjunto de dados, mantendo as variáveis com maior variância. A redução de dados também pode ser realizada por meio de DA (Análise Discriminante) ou regressão múltipla (calibração inversa de mínimos quadrados - ILS) (20,21). Quando aplicada DA podemos obter um modelo linear que é construído por uma combinação das variáveis preditoras (ou variáveis independentes), onde cada uma tem uma contribuição única para o modelo linear. Utilizamos um procedimento matemático de

maximização, de modo que a primeira função discriminante seja a combinação linear das variáveis dependentes que maximizam as diferenças entre grupos (22). O problema de ter vários valores para determinar a significância estatística pode ser simplificado pela conversão das variáveis dependentes em dimensões subjacentes ou fatores. Assim, é possível calcular as dimensões subjacentes das variáveis dependentes. Essas combinações lineares das variáveis dependentes são conhecidas como variates (ou às vezes denominadas variáveis latentes ou fatores). Nesse contexto, queremos utilizar essas combinações lineares de variáveis (variates) para prever a que grupo uma amostra de café torrado pertence, assim, estamos utilizando para discriminar grupos de amostras de cafés. Portanto, essas variates são denominadas funções discriminantes. Embora, possa ser feito um paralelo entre essas funções discriminantes e o modelo de regressão múltipla, existe uma diferença no sentido de que podemos extrair várias funções discriminantes de um conjunto de variáveis dependentes, enquanto na regressão múltipla todas as variáveis independentes estão incluídas em um único modelo (23).

1.10 Estado da arte

Revelar onde um produto agropecuário foi produzido pode ser um diferencial considerável que remete diretamente à sua qualidade e a características únicas que somente uma determinada região produtora possui. Não por acaso, os selos de Indicação Geográfica (IG) são buscados como poderosas chancelas de qualidade a ponto de alguns se tornarem grifes. É o caso do vinho do Porto, em Portugal, do presunto italiano de Parma e do espumante produzido na região de Champagne, na França. No Brasil, graças ao trabalho da Embrapa e dos produtores rurais da região Sul, os vinhos do Vale dos Vinhedos foram os primeiros produtos nacionais a receber tanto a Indicação de Procedência quanto a de Denominação de Origem, modalidades de IG. Processos de IG apoiados pela pesquisa científica ganham força nas regiões produtoras e têm contribuído para elevar a qualidade do café brasileiro. A despeito de ser um histórico produtor cafeeiro, o País está apenas começando no que se refere aos processos de identificação de origem de grãos. Até agora, o Brasil possui quatro selos de IG de grãos de café: Cerrado Mineiro, Mantiqueira de Minas (Região da Serra da Mantiqueira de Minas Gerais, no Sul de Minas), Norte Pioneiro do Paraná e Alta Mogiana Paulista. São conquistas recentes e as iniciativas espalhadas por outras regiões produtoras já demonstram que o setor despertou para a importância de demarcar as origens da produção de café diferenciado, de qualidade e atestado com o selo de origem. Nessa abordagem a presente tese busca discriminar amostras de cafés através de seu aroma de acordo com o grau de torra,

proveniência em macro e microrregiões e a produção de extratos de cafés rico em compostos voláteis de impacto no aroma.

1.10 Referências Bibliográficas

1. ABIC (2017). Programa Setorial Integrado. *Exportação - Programa Setorial Integrado*.
- 2 Ormond, J.G.P.; Paula, S.R.L. de; et al. Café:(Re)conquista dos mercados. **BNDES Setorial, Rio de Janeiro**, n. 10, p. 3–56, 1999.
- 3 Clarke, R.J.; Macrae, R. **Coffee**. Essex: Elsevier Ltd, 1985.
- 4 Carvalho, A. Histórico do desenvolvimento do cultivo do café no Brasil. **Documentos IAC**, v. 34, p. 1–7, 1993.
- 5 Guimarães, R.J.; Mendes, A.N.G.; et al. **Cafeicultura**. UFLA/FAEPE, 2002.
- 6 Matiello, J.B. Cultura de café no Brasil: pequeno manual de recomendações. **Rio de Janeiro: IBC**, 1986.
- 7 Illy, A.; Viani, R. **Espresso coffee: the science of quality**. 2005.
- 8 Clarke, R.J.; Macrae, R. **Coffee: Physiology**. 1988.
- 9 Saes, M.S.M.; Farina, E.M.M.Q.; et al. **Associação Brasileira da Indústria de Café-ABIC: ações conjuntas e novos desafios frente a reestruturação de mercado**. Pensa/FEA-USP, 1998.
10. BSCA., B.S.C.A. (2017). Cafés, O que são Especiais?, disponível em “<http://bsca.com.br/a-bsca>” acessado 06/12/2017.
- 11...Conab, C.N.D.A. (2017). Companhia Nacional De Abastecimento, disponível em “<http://www.conab.gov.br/>” acessado 06/12/2017.
- 12 Toledo, P.; Pezza, L.; et al. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. **Reviews in Food Science and Tecnology**, 2016.
- 13 Giomo, G.S.; Borém, F.M.; et al. Qualidade Física E Sensorial De Cultivares De Coffea Arabica Para Produção De Cafés Especiais No Estado De São Paulo. 2011.
- 14 Joët, T.; Laffargue, A.; et al. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green Arabica coffee beans. **Food chemistry**, v. 118, n. 3, p. 693–701, 2010.
- 15 Toledo, P.R.A.B. de; Melo, M.M.R. de; et al. Discriminant analysis for unveiling the origin of roasted coffee samples: A tool for quality control of coffee related products. **Food Control**, v. 73, p. 164–174, 2017.
- 16 Flament, I.; Bessièrre-Thomas, Y. **Coffee Flavor Chemistry**. 2002.
- 17 Yeretizian, C.; Jordan, A.; et al. Analysing the *Headspace* of coffee by proton-transfer-reaction mass-spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 223–224, p. 115–139, 2003.
- 18 Toci, A.T.; Farah, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. **Food Chemistry**, v. 153, p. 298–314, 2014.
- 19 Toci, A.T.; Farah, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans’ markers. **Food chemistry**, v. 108, n. 3, p. 1133–41, 2008.
- 20 Maeztu, L.; Sanz, C.; et al. Characterization of espresso coffee aroma by static *Headspace* GC-

MS and sensory flavor profile. **Journal of Agricultural ...**, v. 49, n. 11, p. 5437–5444, 2001.

21 Murota, A. Canonocal discriminant analysis applied to the *Headspace* GC profiles of coffee cultivars. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, v. 57, n. 7, p. 1043–1048, 1993.

22 Field, A.; Miles, J.; et al. **Discovering Statistics Using SPSS**. 2013.

23 Pallant, Julie, and SPSS Survival Manual. 2010. "A step by step guide to data analysis using SPSS." Berkshire UK: McGraw-Hill Education.

condições para maximizar a extração de óleos aromáticos ricos em compostos voláteis foram 180 bar / 80 °C / 0% de etanol, levaram a perfis aromáticos ricos, de uma gama variada de classes químicas nomeadamente aldeídos, fenóis, cetonas e dicetonas, piridinas, pirazinas, ácidos carboxílicos, ciclopentenos, furanos, pirróis, álcoois e ésteres. Os compostos voláteis identificados que caracterizam a fração aromática de cafés brasileiros foram encontrados em extratos obtidos dos mesmos. Consequentemente, parâmetros de processos específicos encontrado neste estudo (temperatura de 80 ° C e pressão de 180bar), podem então ser aplicados para produção em escala industrial visando extratos aromáticos ricos.

8.7. Referências

- 1 Oliveira, P.M.A. de; Almeida, R.H. de; et al. Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction – Characterization and comparison with green coffee oil from pressing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 137–145, 2014.
- 2 Wagemaker, T.A.L.; Carvalho, C.R.L.; et al. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469–473, 2011.
- 3 Chiari, B.G.; Trovatti, E.; et al. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 389–393, 2014.
- 4 Ribeiro, H.; Marto, J.; et al. From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 330–336, 2013.
- 5 Flament, I.; Bessière-Thomas, Y. **Coffee Flavor Chemistry**. 2002.
- 6 Illy, A.; Viani, R. **Espresso coffee: the science of quality**. 2005.
- 7 Blank, I.; Sen, A.; et al. Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations. **ASIC. 14e Colloque**, p. 117–129, 1991.
- 8 Semmelroch, P.; Grosch, W. Studies on character impact odorants of coffee brews. **J Agric Food Chem**, v. 44, n. 2, p. 537–543, 1996.
- 9 Tressl, R.; Silwar, R. Investigation of Sulfur-Containing Components in Roasted Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 1078–1082, 1981.
- 10 Toci, A.T.; Farah, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. **Food Chemistry**, v. 153, p. 298–314, 2014.

- 11 King, J.W. Modern supercritical fluid technology for food applications. **Annual review of food science and technology**, v. 5, p. 215–238, 2014.
- 12 Rocha, S.; Maeztu, L.; et al. Screening and distinction of coffee brews based on *Headspace* solid phase microextraction/gas chromatography/principal component analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 84, n. 1, p. 43–51, 2004.
- 13 Wang, Y.; O'Reilly, J.; et al. Equilibrium in-fibre standardization technique for solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1072, n. 1, p. 13–17, 2005.
- 14 Salaiques Avila, M.A.; Breiter, R.; et al. Development of a simple, accurate SPME-based method for assay of VOCs in column breakthrough experiments. **Chemosphere**, v. 66, n. 1, p. 18–29, 2007.
- 15 Maeztu, L.; Sanz, C.; et al. Characterization of espresso coffee aroma by static *Headspace* GC-MS and sensory flavor profile. **Journal of Agricultural ...**, v. 49, n. 11, p. 5437–5444, 2001.
- 16 Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., & Escaleira, L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, 76(5) , 965–977.
- 17 Ramos, E.; Valero, E.; et al. Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimized supercritical CO₂-based process. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4011–4016, 1998.
- 18 Calado, V. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.
- 19 Barros Neto, B. de; Scarminio, I.S.; et al. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da UNICAMP, 1995.

Capítulo 9. Conclusões Gerais

A presente tese abordou diversos aspectos relacionados com a composição volátil e a qualidade do café, revelando a complexa relação existente. Apesar da composição volátil ter sido estudada extensivamente por muitas décadas, pouco ainda pode ser concluído sobre a relação com a qualidade. Isto se deve a falta de controle das amostras analisadas e o conhecimento profundo dos diversos parâmetros que influenciam na qualidade. Podemos citar como exemplo a influência da origem geográfica na qualidade, pois neste tópico devem ser considerados altitude, clima, índice pluviométrico, além é claro do controle com relação a espécie e cultivares para fins comparativos. Entre os diversos fatores que influenciam a qualidade, que vão desde do plantio até o momento que o café é servido, muitos continuam sem ser totalmente elucidados, incluindo origem geográfica e processamento pós-colheita, enquanto outros, que podem ser melhor compreendidos, incluem a influência de espécies, qualidade de grãos e condições de armazenamento. Pode-se concluir que foi possível uma diferenciação das amostras através de marcadores químicos, onde uma normalização previa dos cromatogramas foi realizada, onde a área de pico de piridina foi proposta como composto de referência. Metade destes marcadores pertencia à família das pirazinas, que são conhecidas por concederem notas sensoriais relacionadas à avelã e amendoim torrados, o estudo demonstrou a utilidade da DA como uma ferramenta para o controle de qualidade do tratamento de torrefação de amostras de café. Os modelos propostos foram validados e *cross-validados* com novos e independentes dados da literatura e adicionalmente foram realizados testes de permutação, assegurando assim a capacidade de previsão dos modelos propostos.

Foi também possível uma discriminação de amostras por microrregiões e categorizadas por selos de qualidade usando como parâmetro a fração aromática dos cafés torrados, e para análise das amostras foi empregada a técnica de *Headspace*-SPME, sendo os compostos identificados e quantificados através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Foi possível concluir também que é necessário um maior número de compostos para a discriminação quando comparado com os modelos propostos nos capítulos anteriores, para um modelo de discriminação robusto de perfis de qualidade.

Abordou-se detalhadamente a técnica de extração supercrítica aplicada frente a matrizes de café em diferentes etapas de processamento, foi sistematizado os compostos alvos que podem ser extraídos e seus objetivos para cada produção, nomeadamente a extração de óleo essencial, *clean up* de matérias-primas (compostos nocivos), descafeinação e controle de qualidade de amostras de café. Finalmente foi realizada a otimização da extração através de fluido supercrítico de cafés brasileiros torrados e moídos. As melhores condições para

maximizar a extração de óleos aromáticos ricos em compostos voláteis foram 180 bar / 80 °C / 0% de EtOH, que levaram a perfis aromáticos ricos, de uma gama variada de classes químicas nomeadamente aldeídos, fenóis, cetonas e dicetonas, piridinas, pirazinas, ácidos carboxílicos, ciclopentenos, furanos, pirróis, álcoois e ésteres. Os compostos voláteis identificados caracterizam a fração aromática de cafés brasileiros foram encontrados em extratos obtidos dos mesmos. Consequentemente, os modelos propostos e parâmetros de processos específicos encontrado neste estudo podem ser aplicados no controle de qualidade não subjetivo de amostras de café, além da possibilidade de aplicação de condições otimizadas para produção em escala industrial de extratos a partir de metodologias verdes visando a produção de extratos aromáticos mais ricos em compostos voláteis.

9. Capítulo 10 - Índices Acadêmicos

Titulo	Citações	Fator de Impacto	Ano
Toledo, P.R.A.B. Pezza, L. Pezza H.R., Toci A.T. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds, <i>Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety</i> 15, 705-719	11	5.974	2016
Toledo, P.R.A.B. de Melo, M.M.R, Pezza, H.R, Toci, A.T, Pezza, L. Silva, C.M. Discriminant analysis for unveiling the origin of roasted coffee samples: A tool for quality control of coffee related products, <i>Food Control</i> 73, 164-174	4	3.584	2017
PRAB de Toledo, MMR de Melo, HR Pezza, L Pezza, AT Toci, CM Silva, Reliable discriminant analysis tool for controlling the roast degree of coffee samples through chemical markers approach <i>European Food Research and Technology</i> 243 (5), 761-768	2	1.664	2017
Toledo, P.R.A.B. Pezza, H.R., Toci A.T, Pezza, L. Green Determination of Urea in Moisturizers by Diffuse Reflectance Spectroscopy. <i>Analytical Letters</i> 50 (12), 2030-2043		1.150	2017
Toci, A.T.; Ribeiro, M.V.M.; Toledo, P.R.A.B.; Boralle, N.; Pezza, H. R.; Pezza, L. "Fingerprint and Authenticity Roasted Coffees by 1H-NMR: The Brazilian coffee case" <i>Food Science and Biotechnology</i> , 1-8.		0.699	2017
Toledo, P.R.A.B.; Toci, A.T.; PEZZA, H. R.; Pezza, L. "Fast and Simple Method for identification of Adulteration of cow's milk with urea using Diffuse Reflectance Spectroscopy" <i>Analytical Methods</i> , 9(45), 6357-6364.		1.900	2017
Toledo, P.R.A.B., de Melo, M. M.R., Pezza H.R., Toci, A.T., Pezza L., Silva C.M. "Control of coffee samples quality - Geographic and Roasting Factors" in <i>Coffee: Production, Consumption and Health Benefits</i> . Editora: Nova Publications, pp. 51-66. ISBN: 978-1-63484-714-8 (Maio/2016)			