

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
Pró-reitoria de Pesquisa e de Pós-Graduação  
Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu*  
Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

**PABLO INOCÊNCIO MONTEIRO**

AUTENTICAÇÃO DE CAFÉS BRASILEIROS BASEADA EM ANÁLISE  
METABOLÔMICA E QUIMIOMETRIA

Ponta Grossa  
2018

**Pablo Inocência Monteiro**

AUTENTICAÇÃO DE CAFÉS BRASILEIROS BASEADA EM ANÁLISE  
METABOLÔMICA E QUIMIOMETRIA

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (*Mestrado*) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

**Orientador:** Prof. Dr. Daniel Granato

Ponta Grossa

2018

M775 Monteiro, Pablo Inocência  
Autenticação de cafés brasileiros baseada em análise metaból-  
mica e quimiometria/ Pablo Inocência Monteiro. Ponta Grossa,  
2018.  
132 f., il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos –  
Área de concentração – Alimentos), Universidade Estadual de Ponta  
Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Granato.

1. Sistemas de cultivo. 2. Compostos fenólicos. 3. Origem  
geográfica. 4. Origem botânica. 5. Café orgânico. 6. Autentica-  
ção de alimentos. I. Granato, Daniel. II. Universidade Estadual  
de Ponta Grossa - Mestrado em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos. III. T.

CDD : 663.73

## TERMO DE APROVAÇÃO


PABLO INOCÊNCIO MONTEIRO




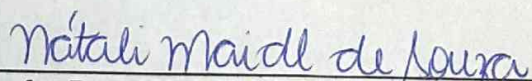
### **Autenticação de cafés brasileiros baseada em análise metabolômica e quimiometria**

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Daniel Granato - DEA/UEPG-PR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Tadeu Teles Lunardi - DEMAT/UEPG-PR

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Nátaí Maidl de Souza - EMATER-PR

Ponta Grossa, 12 de dezembro de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela presença em minha vida e de minha família, concedendo saúde, sabedoria e compreensão em tempos difíceis, por me manter seguro em meus objetivos até aqui.

À minha família principalmente minha mãe Neidemares Monteiro Coimbra ao padastro Antônio Rodrigues Pires as minhas irmãs Pâmela Monteiro Inocência, Nelma Monteiro Inocência e Mayara Alves, a minha namorada Luciana de Almeida e sua família pela compreensão, amor, incentivo e pelo apoio incondicional para que eu conseguisse continuar nesta caminhada.

Ao meu grande amigo Jânio Sousa Santos por me incentivar na área da pesquisa de alimentos, o auxílio inicial o qual foi crucial para minha permanência no programa de alimentos, e os conselhos, e ensinamentos adquiridos.

Ao Prof. Dr. Daniel Granato, pela orientação, os conselhos e ensinamentos de grande conhecimento, dedicação, amizade, apoio e incentivo para a finalização desse trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neiva Deliberali Rosso pelas dicas e conselhos a mim concedidos, todas as contribuições e ensinamentos metodológicos durante o Mestrado.

Ao Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves pela parceria e ensinamento de cromatografia líquida e a Técnica de laboratório da UTFPR Flavia Aparecida Henrique, pelo auxílio com reagentes, materiais e equipamentos.

Ao Grupo de Química de Alimentos pela parceria nas análises e amizades adquiridas.

À Universidade Estadual de Ponta-Grossa e o Programa de Ciências e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade e apoio concedidos.

Ao laboratório multiusuário –LABMU, por disponibilizar o uso do HPLC-DAD para análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos de Mestrado.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

O café é uma das *commodities* mais importantes no mundo, sendo o Brasil o maior produtor e exportador do grão (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*). Os cafés brasileiros são reconhecidos por sua alta qualidade sensorial e pelas propriedades estimulantes. A composição química do café é influenciada por vários fatores, como a altitude em que a planta é cultivada, tipos de secagem do grão, grau de torra a que os grãos são expostos, o sistema de cultivo empregado (orgânico ou convencional), entre outros. O mercado cafeeiro valoriza produtos com sistema de cultivo e local de produção autenticados. Desta forma, o objetivo geral do trabalho foi avaliar o efeito do sistema de cultivo, origem geográfica e origem botânicas de cafés brasileiros na composição fenólica, características físico-químicas e propriedade antioxidante dos grãos. Foram utilizados um total de 45 cafés brasileiros provenientes de Minas Gerais (MG; n = 13), São Paulo (SP; n = 11), Paraná (PR; n = 8), Espírito Santo (ES; n = 3), Bahia (BA; n = 2), e *blends*: PR/MG/SP (n = 1), MG/SP (n = 6), PR/ES/Roraima (RO) (n = 1). Para avaliar os efeitos dos sistemas de cultivo, foram utilizados n = 19 orgânicos (ORG) e n = 26 convencionais (CONV), sendo que cafés de *Coffea arabica* n = 41 e *blends* n = 4 foram estudados em relação à origem botânica. Os resultados da estatística inferencial mostraram que a capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup>, teor de ácido cafeico, e pH foram diferentes entre as regiões produtoras, sendo que a análise por componentes principais (PCA) não mostrou separação nítida dos cafés de origens geográficas distintas. A análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) classificou corretamente apenas as amostras do Paraná e *blends*. O sistema de cultivo (ORG e CONV) influenciou significativamente (p<0,05) a composição fenólica e atividade antioxidante dos cafés, de modo que as amostras ORG apresentaram menores teores de quercetina-3-rutinosídeo, atividade antioxidante medida pelos métodos FRAP e quelar Fe<sup>2+</sup>, e menores teores de fenólicos totais. A PCA separou os dois grupos efetivamente, ao passo que o modelo de PLS-DA classificou os sistemas de cultivo com eficácia acima de 90%. Em relação à origem botânica, apenas o teor de cafeína mostrou-se diferente entre *C. arabica* e *blends*, o que tornou a perfeita classificação da origem botânica das amostras de café possível por PLS-DA. Conclui-se que a utilização de metabolômica referente aos constituintes químicos, atividade antioxidante e propriedades físico-químicas podem ser usadas como marcadores para avaliação da origem botânica, geográfica e do sistema de cultivo de cafés brasileiros. Esses dados são de interesse das indústrias e de órgãos governamentais vistos que autenticação de alimentos é de extrema importância para se ter um produto livre de fraudes, comercialmente competitivo e seguro ao consumo.

**Palavras-Chave:** Sistemas de cultivo; Compostos fenólicos; Origem geográfica; Origem botânica; Café orgânico; Autenticação de alimentos.

## ABSTRACT

Coffee is one of the most important commodities in the world, Brazil being the largest producer and exporter of the grain (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*). Brazilian coffees are recognized for their high sensory quality and stimulating power. The chemical composition of the coffee is influenced by several factors, such as the altitude at which the plant is grown, types of drying of the grain, degree of roasting in which the grains are exposed, the cultivation system used (organic or conventional), among others. The coffee market values products with certified cultivation system and place of production. In this way, the general objective of the work was to evaluate the effect of the system of cultivation, geographic origin, and botanical origin of Brazilian coffees in the phenolic composition, physical-chemical characteristics, and antioxidant properties. A total of 45 Brazilian coffees from Minas Gerais (MG, n = 13), São Paulo (SP; n = 11), Paraná (PR; n = 8), Espírito Santo (N = 2), and blends: PR/MG/SP (n = 1), MG/SP (n = 6), PR/ES / Roraima (RO) (n = 1). In order to evaluate the effects of the cultivation systems, n = 19 organic (ORG) and n = 26 conventional (CONV) were used. *Coffea arabica* coffees n = 41 and *blends* n = 4 were studied in relation to the botanical origin. The results of the inferential statistics showed that the ability to chelate Fe<sup>2+</sup>, caffeic acid content, and pH were different among the producing regions, and the principal component analysis (PCA) did not show a clear separation of the coffees from different geographic origins. Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) classified only the Paraná and *blends* samples. The cultivation system (ORG and CONV) influenced significantly (p<0.05) the antioxidant activity and phenolic composition of the coffee, so that ORG samples showed lower levels of quercetin-3-rutinoside, antioxidant activity measured by FRAP and chelation of Fe<sup>2+</sup>, and lower total phenolic contents. PCA separated the two groups effectively, while the PLS-DA model ranked cultivation systems effectively above 90%. In relation to the botanical origin, only the caffeine content was different between *C. arabica* and *blends*, which made the botanical origin classification of the coffee samples possible (100% efficacy) by PLS-DA. It is concluded that the use of metabolomics in relation to chemical constituents, antioxidant activity and physico-chemical properties can be used as markers for the evaluation of the botanical, geographical origins and the cultivation system of Brazilian coffee. These data are of interest to industries and government agencies that food authentication is of the utmost importance in order to have a fraud-free, commercially competitive and consumer-safe product.

**Keywords:** Crapping systems; Phenolic compounds; Geographical origin; Botanic origin; Organic coffee; Food authentication.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Consumo per capita em determinados países membros da União Europeia .....	19
<b>Figura 2-</b> Principais Regiões produtoras de grão de café no Brasil.....	22
<b>Figura 3-</b> As duas espécies de café mais cultivadas no Brasil, <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i> (Robusta).....	23
<b>Figura 4-</b> Principais selos de certificação usados em produtos orgânicos .....	26
<b>Figura 5-</b> Estrutura do fruto de café nas seções transversais e longitudinais do grão de café (Fruto).....	28
<b>Figura 6-</b> Fluxograma das etapas dos processamentos do café .....	29
<b>Figura 7-</b> Estrutura molecular da cafeína .....	34
<b>Figura 8-</b> Biossíntese geral dos compostos fenólicos via fenilpropanol.....	35
<b>Figura 9-</b> Estrutura geral dos ácidos clorogênicos.....	36
<b>Figura 10-</b> Isômeros do ácido clorogênico encontrados no café .....	37
<b>Figura 11-</b> Conjunto bidimensional após a aplicação da PCA.....	42
<b>Figura 12-</b> Escala de cor instrumental – CIE $L^*a^*b^*$ .....	47
<b>Figura 13-</b> Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origem geográfica produzidos no Brasil .....	67
<b>Figura 14-</b> Análise por componentes principais nos extratos aquosos de cafés de origens geográficas do Brasil. ....	70
<b>Figura 15-</b> Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origem geográfica produzidos no Brasil .....	82
<b>Figura 16-</b> Análise por PCA em extratos de café em sistemas de cultivo distintos (CONV e ORG). ....	85



<b>Figura 17-</b> Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origens botânicas <i>Coffea arabica</i> e <i>blends</i> .....	97
<b>Figura 18-</b> Análise por componentes principais para origem botânicas de café <i>Coffea arabica</i> e <i>blends</i> .....	105
<b>Figura 19-</b> Correlação entre a compostos fenólicos totais, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante de cafés brasileiros.....	108
<b>Figura 20-</b> Correlação entre flavonoides totais, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante de cafés brasileiros.....	109
<b>Figura 21-</b> Correlação entre orto- difenólicos e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.....	110
<b>Figura 22-</b> Correlação entre DPPH e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.....	111
<b>Figura 23-</b> Correlação entre capacidade de quelar $Fe^{2+}$ e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.....	112
<b>Figura 24-</b> Correlação entre luminosidade e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.....	113

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1-</b> Produção dos estados produtores de café ( <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i> ) em 1.000 sacas de 60 kg. ....	20
--	----

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Principais países produtores de café em 1.000 sacas de 60 kg .....	17
<b>Tabela 2-</b> Ranking dos oito países que mais consomem café no mundo em 1.000 sacas de 60 kg .....	18
<b>Tabela 3-</b> Valor da produção, quantidade da produção, participação nacional dos 20 municípios com maior produção de café no ano de 2015 .....	21
<b>Tabela 4-</b> Composição química do café cru e torrado expressa em g/100 g em base seca.....	31
<b>Tabela 5-</b> Classe de compostos fenólicos em plantas .....	35
<b>Tabela 6-</b> Conteúdo de compostos fenólicos em diferentes tipos de café da espécie arábica, expresso em g/100 g, em base de matéria seca .....	38
<b>Tabela 7-</b> Frutas e plantas com ativos antioxidantes .....	39
<b>Tabela 8-</b> Resumo das curvas analítica da análise de cromatografia para fenólicos e cafeína .....	50
<b>Tabela 9-</b> Composição fenólica de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil .....	55
<b>Tabela 10-</b> Compostos individuais de cafés de origens geográficas produzidos no Brasil .....	58
<b>Tabela 11-</b> Atividade antioxidante <i>in vitro</i> de cafés de origens geográfica produzidos no Brasil .....	61
<b>Tabela 12-</b> Valores médios das propriedades físico-químicas de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil.....	64
<b>Tabela 13-</b> Comparação estatística entre cafés de diferentes origens geográficas..	67
<b>Tabela 14-</b> Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA .....	72
<b>Tabela 15-</b> Valores médios das classes dos fenólicos dos extratos de café de sistemas de cultivo distintos .....	73

<b>Tabela 16-</b> Valores médios das análises de cromatografia nos extratos de café em sistemas de cultivo orgânico e convencional.....	75
<b>Tabela 17-</b> Valores médios das análises de atividade antioxidante <i>in vitro</i> dos extratos dos sistemas de cultivo distintos .....	78
<b>Tabela 18-</b> Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de cafés em sistemas de cultivos distintos .....	80
<b>Tabela 19-</b> Comparação dos valores entre as análises dos sistemas de cultivo ORG com o CONV pelo teste <i>t</i> .....	83
<b>Tabela 20-</b> Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA. ....	86
<b>Tabela 21-</b> Valores médios das classes fenólicas nos extratos de café <i>Coffea arabica</i> e <i>blends</i> .....	88
<b>Tabela 22-</b> Valores médios dos compostos individuais dos extratos de origens botânicas distintas.....	90
<b>Tabela 23-</b> Valores médios das análises de atividade antioxidante <i>in vitro</i> dos extratos de origens botânicas distintas .....	92
<b>Tabela 24-</b> Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de variedades distintas.....	95
<b>Tabela 25-</b> Comparação dos valores entre as análises das origens botânicas <i>Coffea arabica</i> e <i>blends</i> .....	100
<b>Tabela 26-</b> Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA .....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS

Aa	Absorbância da amostra
AAE	Ácido ascórbico equivalente
ACE	Ácido clorogênico equivalente
AGE	Ácido gálico equivalente
CE	Catequina equivalente
CFT	Compostos fenólicos totais
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONV	Convencional
CRF	Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu
DPPH•	2,2-difenil-1-picrilhidrazila
FRAP	Capacidade antioxidante de redução do ferro
HPLC-ESI-ion trap (MSn)	Cromatografia líquida de alta espectrometria de massas com ionização por eletrospray de ion trap.
LC-ESI-MS/MS	Comatografia a líquido acoplado a espectrometria de massas.
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NIRS	Espectroscopia no infravermelho próximo
ORG	Orgânico
PC	Componentes principais
PCA	Análise por componentes principais
PLS-DA	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais
PTR-MS	Reação de transferência de prótons acoplada à espectrometria de massa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
QE	Quercetina equivalente
SST	Sólidos solúveis totais
TPTZ	2,4,6-tripirydil-s-triazina
UHPLC- (Q) ToF MS	Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa com tempo de voo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	16
2. 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
3.1 PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAFÉ .....	17
3.2 PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CAFÉ .....	19
3.3 CAFÉ.....	22
3.3.1 Definição e classificação.....	22
3.3.2 Sistemas de cultivo do café.....	25
3.3.2.1 Convencional.....	25
3.3.2.2 Orgânico.....	25
3.3.3 Características do Fruto.....	27
3.3.4 Processamento do café.....	28
3.4.1 Composição majoritária.....	31
3.4.1.1 Carboidratos.....	31
3.4.1.2 Proteínas.....	32
3.4.1.3 Lipídeos.....	32
3.4.1.4 Minerais.....	33
3.4.2 Composição minoritária.....	33
3.4.2.1 Cafeína.....	33
3.4.2.2 Fenóis.....	34
3.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO CAFÉ .....	38
3.6 QUIMIOMETRIA.....	40
3.6.1 Métodos Lineares.....	42
3.6.1.1 Análise Exploratória (Análise por componente principal- PCA).....	42
3.6.1.2 Método de classificação (Análise discriminante por mínimos quadrados parciais - PLS-DA).....	44

<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
4.1 REAGENTES QUÍMICOS .....	45
4.2 MATERIAL VEGETAL .....	45
4.3 OBTENÇÃO DAS INFUSÕES.....	46
4.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS .....	46
4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	47
4.5.1 Composição fenólica.....	47
4.5.2 Composição química dos compostos fenólicos individuais por CLAE.....	49
4.5.3 Quantificação de cafeína por CLAE.....	49
4.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	50
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	52
4.7.1 Análise Exploratória.....	53
4.7.2 Classificação de cafés.....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
5.1 EFEITO DA ORIGEM GEOGRÁFICA .....	55
5.1.1 Resultado descritivo da origem geográfica.....	55
5.1.2 Comparação estatística.....	68
5.1.3 Análise exploratória e classificação das origens geográficas.....	69
5.2 EFEITO DOS SISTEMAS DE CULTIVO .....	72
5.2.1 Resultado descritivo dos sistemas de cultivo (ORG, CONV).....	72
5.2.2 Comparação estatística entre os sistemas de cultivo.....	83
5.2.3 Análise exploratória e classificação dos sistemas de cultivo.....	85
5.3 EFEITO DA ORIGEM BOTÂNICA DE CAFÉ .....	87
5.3.1 Resultados descritivos das origens botânicas.....	87
5.3.2 Comparação estatística entre as origens botânicas de cafés.....	98
5.3.3 Análise exploratória e classificação das origens botânicas de café.....	104
5.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO .....	107
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>114</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>116</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O café tem origem africana, especificamente das estepes da Etiópia. É um dos produtos agrícolas mais importantes do Brasil, amplamente conhecido por ser a matéria-prima de uma das bebidas mais consumidas em todo mundo devido às suas características sensoriais, propriedades estimulantes e efeitos benéficos à saúde, atributos esses que levam a aceitação do produto pelo consumidor (RODRIGUES e BRAGAGNOLO, 2013; KANJANAKORN e LEE, 2017).

Grande parte das propriedades estimulantes do café são atribuídas às metilxantinas (cafeína, teobromina, teofilina), principalmente à cafeína, um dos compostos que apresentam estabilidade térmica e sabor amargo (DE MEJIA e RAMIREZ-MARES, 2014). O café é uma bebida complexa que contém além da cafeína, vários compostos bioativos responsáveis por seu sabor, aroma e características nutricionais únicas (WEI e TANOKURA, 2015; DUARTE, PEREIRA e FARAH, 2010). Neste sentido, destacam-se como principais compostos bioativos responsáveis pela atividade antioxidante do café na bebida os ácidos clorogênicos (ácidos cafeoilquínico, ácidos 3-feruloylquinicos, e ácidos *p*-cumarilíquicos), flavonoides (catequina), ácidos hidroxicinâmicos (ácido ferúlico, ácido cafeico, e ácido *p*-cumarico), tocoferóis e melanoidinas (DE MEJIA e RAMIREZ-MARES, 2014; KURNIAWAN et al., 2017; JEON et al., 2017).

A composição química do café é influenciada por alguns fatores relacionadas ao cultivo, como, a escassez de água nas plantações, nutrição das plantas, tipos de secagem do grão, grau de torra em que os grãos são expostos, os sistemas de cultivo (orgânico, convencional) empregado, a região onde o fruto é produzido, entre outros (BERTRAND et al., 2012; BARJOLLE et al., 2017). Com estes fatores, a bebida pode apresentar alterações, na expressão final da qualidade do produto e no sabor característico, devido a alguns voláteis que são formados a partir da torrefação do grão (VIGNOL, BASSOLI e BENASSI, 2011; KAMIYAMA et al., 2011).

O Brasil produz e exporta a maior quantidade de grãos de café do mundo (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*), sendo que, em 2017, foram cerca de 51,0 milhões de sacas de 60 kg (US\$ 4,6 bilhões), correspondendo a 30% do mercado internacional (ICO, 2018; BRASIL, 2017d). A cafeicultura brasileira tem participação ativa no crescimento econômico do país, principalmente nas principais regiões produtoras, sendo que o Brasil conta com cerca de 287 mil produtores de café,



predominando pequenos e médios, em aproximadamente 1.900 municípios, onde adotam técnicas de cultivo em sistemas convencionais e orgânicos (BRASIL, 2017e). As maiores produções estão nos estados de Minas Gerais (51,6%), Espírito Santo (24,7%), São Paulo (9,4%), Bahia (5,4%), Rondônia (4,0%) e Paraná (3,0%), que correspondem a 98,10% da produção nacional, os outros estados produtores respondem por 1,9% da safra (BRASIL, 2017e).

O consumo de café no Brasil no ano de 2017 exibiu a segunda maior quantidade consumida do mundo, depois dos Estados Unidos, com 20,5 milhões de sacas de 60 kg (ICO, 2018). Devido à grande qualidade dos cafés brasileiros, os principais países importadores são os Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e Bélgica (BRASIL, 2018).

Dentre os cafés brasileiros, os de cultivo orgânico ganharam mercado no país e no mundo. A demanda no ano de 2017 para café orgânico, segundo a Associação de Cafés Orgânicos e Sustentáveis do Brasil (ACOB), foi de 80 a 90 mil sacas de 60 kg (~US\$ 1.530 por saca) de café certificado, sendo que a área cultivada com orgânico é de aproximadamente 5 a 6 mil hectares. A agricultura orgânica brasileira é regulamentada pela lei de número 10.831 de 23 de dezembro de 2003 (Brasil, 2003), que garante que os consumidores comprem produtos autênticos de um sistema orgânico. Com a intenção de responder a demanda do consumidor que busca por qualidade de café, a cafeicultura brasileira nos últimos 10 anos começou a investir na agricultura orgânica para atender os consumidores que almejam um produto obtido em um sistema orgânico de produção agropecuária, ou oriundo de processo extrativista sustentável e não prejudicial ao ecossistema local.

Além disso, a cafeicultura encontrou formas adicionais de valorizar o café, como a certificação de origem da produção do grão. Tendo denominação de origem o grão torna-se autêntico nas regiões onde é produzido, e valorizado no país e no mundo (REIS et al., 2017). Visto que o consumidor está disposto a pagar por qualidade, a certificação permite que os consumidores relacionem as características singulares do café à sua respectiva origem, fazendo com que os produtores cafeeiros busquem métodos que certifiquem seus produtos de acordo com sua autenticidade de procedência.

O estado de Minas Gerais é o maior produtor de café do Brasil, e já se encontra em sua produção a certificação de origem do grão de café, que caracteriza a bebida com qualidade única devida às condições naturais, como clima, solo e vegetação do

local. Essas características trazem boa reputação, alto valor agregado e distinção de produtos similares (REIS et al., 2017).

Dada a importância do Brasil no mercado mundial de exportação de cafés, aliada à diferença considerável no valor comercial entre os cafés cultivados pelos sistemas de cultivo orgânico e o convencional, são necessários estudos que avaliem os efeitos da origem geográfica, sistemas de cultivo e origem botânica de cafés nacionais. Assim, hipotetiza-se que os efeitos isolados e combinados da origem botânica de café, seu sistema de cultivo e sua origem geográfica exerçam alterações significativas nas propriedades físico-químicas, composição fenólica e atividade antioxidante na bebida.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar o efeito dos sistemas de cultivo, origem geográfica e origem botânica na composição fenólica, nas características físico-químicas e propriedades antioxidantes de cafés brasileiros.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os compostos fenólicos totais, incluindo flavonoides, flavonóis e *orto*-difenólicos no extrato aquoso por metodologias espectrofotométricas;
- Avaliar os principais constituintes fenólicos e cafeína nos extratos aquosos utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Analisar o pH, sólidos solúveis totais, e a cor instrumental dos cafés por métodos instrumentais;
- Avaliar atividade antioxidante *in vitro* baseada em ensaios químicos e biológicos;
- Correlacionar a composição química referente aos compostos fenólicos totais e suas (sub) classes com a atividade antioxidante *in vitro*;
- Comparar e classificar os cafés utilizando a origem geográfica, origem botânica e sistemas de cultivo por meio de estatística multivariada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAFÉ

A produção mundial de café no ano de 2017 foi de aproximadamente 159 milhões de sacas de 60 kg, conforme a *International Coffee Organization* (ICO). O Brasil se apresenta como o maior produtor mundial de grão de café, comparado com os demais países, apresentando cerca de 51,5 milhões de sacas, como pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1-** Principais países produtores de café em 1.000 sacas de 60 kg

<b>Países</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
Brasil	52.299	50.388	55.000	51.500
Vietnã	26.500	28.737	25.540	28.500
Colômbia	13.339	14.009	14.634	14.000
Indonésia	11.418	12.317	11.491	10.800
Etiópia	6.575	6.714	7.297	7.650
Honduras	5.268	5.786	7.457	8.349
Índia	5.450	5.800	5.200	5.840
Uganda	3.744	3.650	4.962	5.100
Peru	2.883	3.304	4.221	4.600
México	3.591	2.903	3.781	4.000
Guatemala	3.310	3.410	3.684	3.800
Nicarágua	1.898	2.134	2.573	2.500
Costa do Marfim	1.750	1.882	1.234	1.500
Costa Rica	1.475	1.440	1.372	1.560
Outros países	9.577	9.634	9.248	9.231
<b>TOTAL</b>	<b>149.077</b>	<b>152.108</b>	<b>157.694</b>	<b>158.930</b>

**Fonte:** *International Coffee Organization* (2018).

Dentre os países produtores de café do mundo, o Brasil e o Vietnã se destacam como as nações que mais produzem grãos de café, referente ao período de 2014 a 2017 com o percentual de participação em média de 34,0% e 18,0% respectivamente da produção mundial. Segundo dados da *International Coffee Organization*, a produção mundial em média de café no período de outubro de 2014 a setembro de

2017 foi de 154,4 milhões de sacas de 60 kg, dando destaque a dois países da Ásia, Vietnã e Indonésia, onde juntos contribuíram com 41,3 milhões de sacas, ou seja, 27% da produção mundial neste período; sendo que esses países, no início da década de 1990, produziam apenas 12% do café no mundo (ICO, 2018).

O grande percentual da produção mundial de grão de café apresentado pelo Brasil está associado, principalmente, com as condições climáticas, amplo território e a forma de cultivo. Luz et al. (2015) mostram que as temperaturas ideais para o desenvolvimento e produção de grãos de café situam-se entre 18 °C e 22 °C.

Quanto ao consumo mundial de café, foram contabilizados em média 153,4 milhões de sacos de 60 kg, no período de 2013 a setembro de 2017. Os Estados Unidos se posicionaram em primeiro lugar como o país que mais consome café do mundo, com o percentual de 16% do consumo mundial, como apresenta a Tabela 2.

**Tabela 2-** *Ranking* dos oito países que mais consomem café no mundo em 1.000 sacas de 60 kg

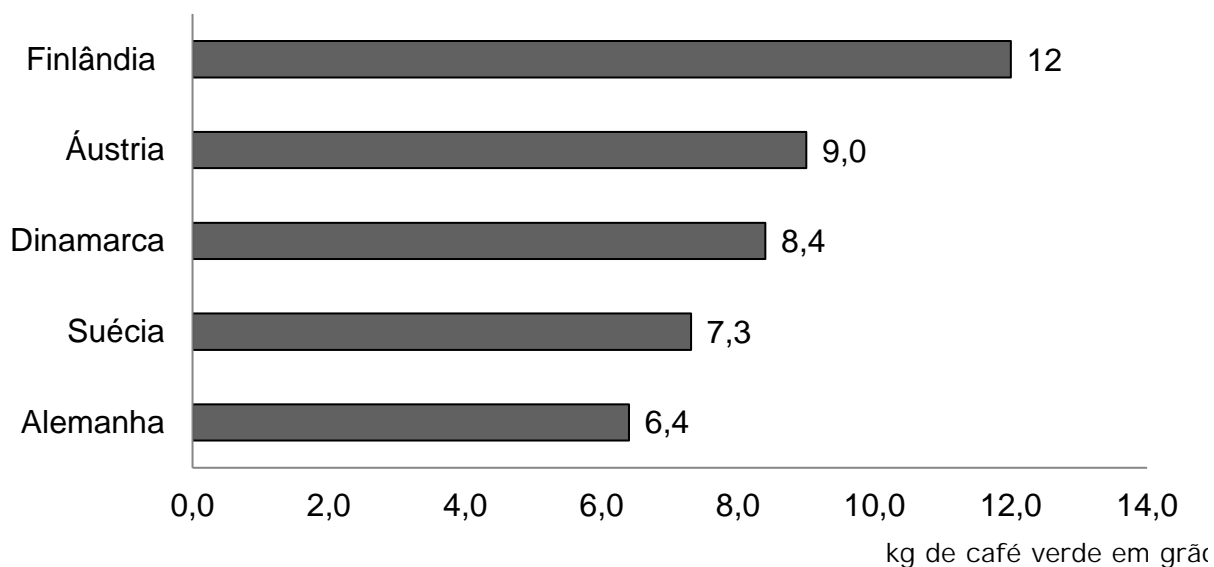
<b>Posição</b>	<b>Países</b>	<b>2013/14</b>	<b>2014/15</b>	<b>2015/16</b>	<b>2016/17</b>
1	Estados Unidos	23.901	23.743	25.336	25.780
2	Brasil	20.085	20.333	20.500	20.500
3	Japão	7.501	7.594	7.790	7.913
4	Indonésia	4.167	4.333	4.500	4.600
5	Rússia	3.948	3.846	4.303	4.639
6	Etiópia	3.550	3.625	3.700	3.750
7	Canadá	3.805	3.616	3.595	3.600
8	Filipinas	2.550	2.800	2.300	2.400
-	<b>Total de consumo</b>	69.507	69.890	72.024	73.182
-	<b>Total de consumo mundial</b>	148.891	151.725	155.756	157.382

**Fonte:** *International Coffee Organization* (2018).

O Brasil apresenta-se na segunda colocação entre os países que mais consomem café do mundo, com 20,5 milhões de sacas de café de 60 kg. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), o consumo per capita, no ano de 2015, apresentou aumento de 0,86% quando comparado ao ano de 2014, que consistiu em 6,12 kg de café verde em grão, o equivalente 81 litros por habitante. Apesar do Brasil apresentar o segundo maior consumo de café do mundo, o consumo da bebida por habitante no país é menor, quando comparado com determinados

países com menores populações que fazem parte da União Europeia, apresentando consumo per capita maior que 10 kg de café verde em grão por habitante, conforme pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1-** Consumo per capita em determinados países membros da União Europeia



**Fonte:** *European Coffee Report* (2013/2014).

As associações responsáveis por impulsionarem o consumo no mercado brasileiro têm se preocupado com o desenvolvimento de estratégias para despertar o interesse do consumidor, como oferecer diversidade de produtos, com alta qualidade, muitos deles certificados pelo Programa de Qualidade do Café, PQC, (AIBC, 2011). Com isso, futuramente, espera-se que haja crescimento do consumo da bebida no país.

### 3.2 PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CAFÉ

A cultura do cafeeiro exerce grande importância econômico-social em países produtores. O cultivo de café no Brasil contribui com a geração de mais de dez milhões de empregos diretos e indiretos no país (BRASIL, 2018). Segundo o Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), o Brasil apresenta cerca de 287 mil produtores, predominando pequenos e médios, em aproximadamente 1.900 municípios, que fazem parte de associações e cooperativas, distribuídos em 15 Estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul,

Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia, e São Paulo (BRASIL, 2018), a produção de cada estado está apresentada no Quadro 1.

**Quadro 1-** Produção dos estados produtores de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) em 1.000 sacas de 60 kg

<b>UF</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
MG	22.644	22.303	30.724	24.375
ES	12.806	10.700	8.967	8.835
SP	4.589	4.064	6.031	4.328
BA	2.371	2.346	2.088	3.361
RO	1.477	1.724	1.627	1.938
PR	559	1.290	1.047	1.210
GO	896	824	922	690
RJ	292	310	347	349
MT	164	126	124	83
PA	69	17	9	8
<b>Outros</b>	<b>133</b>	<b>128</b>	<b>165</b>	<b>97</b>
<b>TOTAL</b>	<b>46.000</b>	<b>43.832</b>	<b>52.051</b>	<b>45.274</b>

Fonte: BRASIL (2018).

A safra alcançou 45,2 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado no fim do mês de dezembro de 2017. As maiores produções estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (53,0%), Espírito Santo (22,0%), São Paulo (10,0%), Bahia (5,0%), Rondônia (4,0%) e Paraná (2,0%), que correspondem em média a 97,0% da produção nacional no período de 2014 a 2017. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), nesse mesmo período a produção de *Coffea arabica* atingiu a produção de 36,1 milhões de sacas de 60 kg, representando o percentual de 77% da produção nacional, e de 10,7 milhões (23%) de *Coffea canephora*, com uma área de plantação de 2,25 milhões de hectares e uma produtividade equivalente de 21 sacas por hectare.

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), na pesquisa PAM- Produção Agrícola Municipal (culturas temporárias e permanentes) no ano de 2015, o valor da produção total de café do país foi de R\$ 15,9 bilhões, com R\$ 12,9 bilhões para o *Coffea arabica* e R\$ 2,9 bilhões para o *Coffea canephora*. A Tabela 3

mostra o valor da produção e a quantidade produzida, segundo os 20 municípios com as maiores produções tateais de café (em grão). Dos 20 municípios maiores produtores de café do País, sete são mineiros, nove são capixabas, três são baianos, e um é paulista (BRASIL, 2017e).

**Tabela 3-** Valor da produção, quantidade da produção, participação nacional dos 20 municípios com maior produção de café no ano de 2015

<b>Município-Estado</b>	<b>Valor da Produção (1.000 R\$)</b>	<b>Quantidade Produzida (t)</b>	<b>Participação nacional (%)</b>
Patrocínio (MG)	274.006	41.085	1,6
Jaguaré (ES)	172.010	36.042	1,4
Vila Valério (ES)	147.459	31.960	1,2
Sooretama (ES)	130.608	28.395	1,1
Prado (BA)	131.301	27.756	1,0
Itamaraju (BA)	125.400	26.400	1,0
Nova Venécia (ES)	124.814	26.140	1,0
Nova Resende (MG)	180.840	24.112	0,9
Manhuaçu (MG)	164.220	23.260	0,9
Linhares (ES)	110.129	23.104	0,9
Barra do Choça (BA)	155.605	22.800	0,9
São Mateus (ES)	103.856	21.750	0,8
Rio Bananal (ES)	98.971	21.440	0,8
Três Pontas (MG)	136.059	19.437	0,7
Boa Esperança (MG)	139.485	19.234	0,7
Campestre (MG)	131.040	18.720	0,7
Brejetuba (ES)	96.858	17.940	0,7
Pinheiros (ES)	84.613	17.646	0,7
Campos Altos (MG)	129.778	17.613	0,7
Garça (SP)	66.690	12.550	0,7

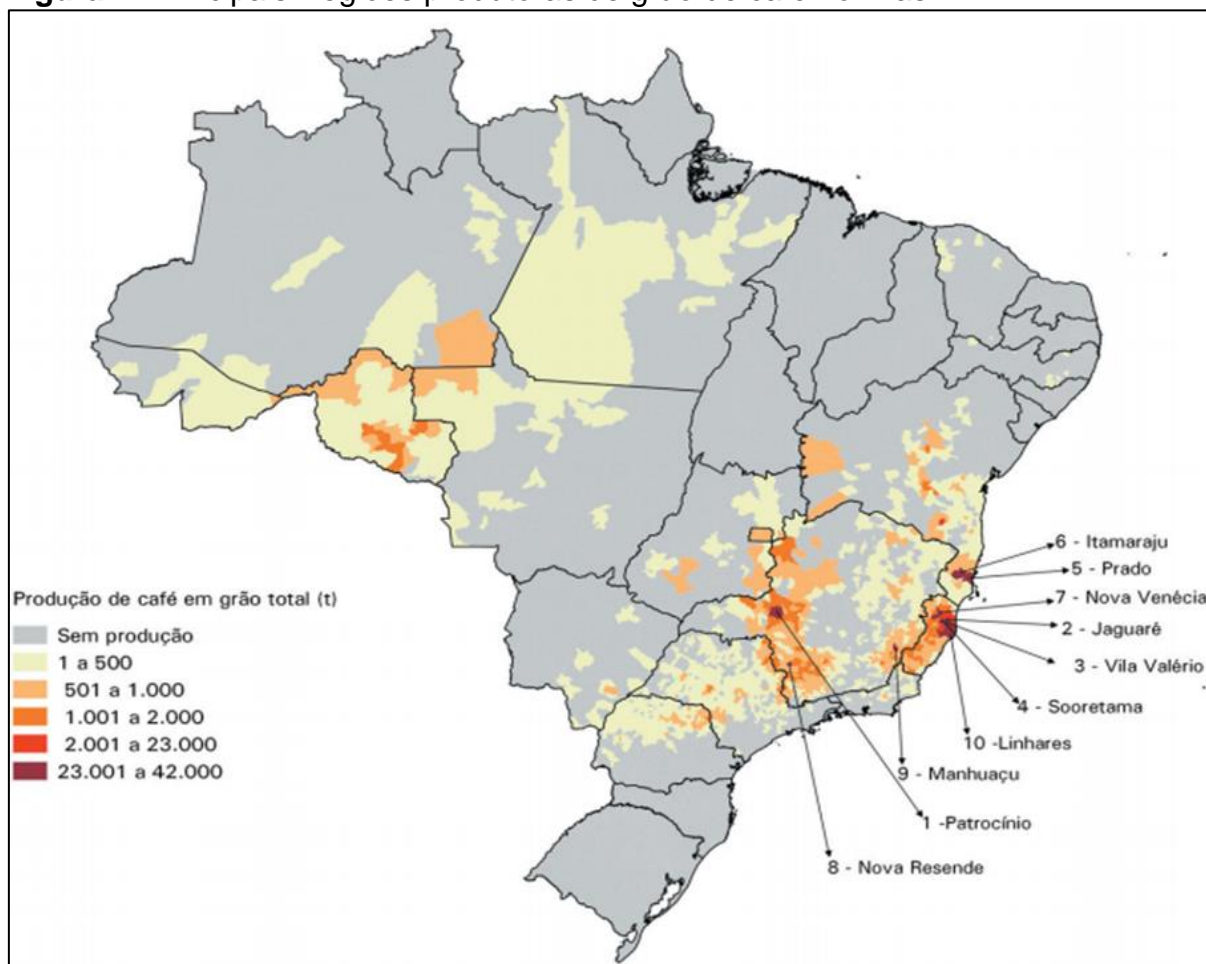
**Fonte:** BRASIL (2017).

A participação desses municípios na produção nacional de café totaliza 18,2%, podendo dar destaque para o município de Patrocínio-MG, que produziu 41.058 toneladas de grão de café. Vale enfatizar que os valores produzidos mais elevados



são dos municípios mineiros, gerando R\$ 1.155.428. A Figura 2 apresenta o posicionamento das 10 cidades de maior produção de café em grão no Brasil.

**Figura 2-** Principais Regiões produtoras de grão de café no Brasil



Fonte: BRASIL (2017).

### 3.3 CAFÉ

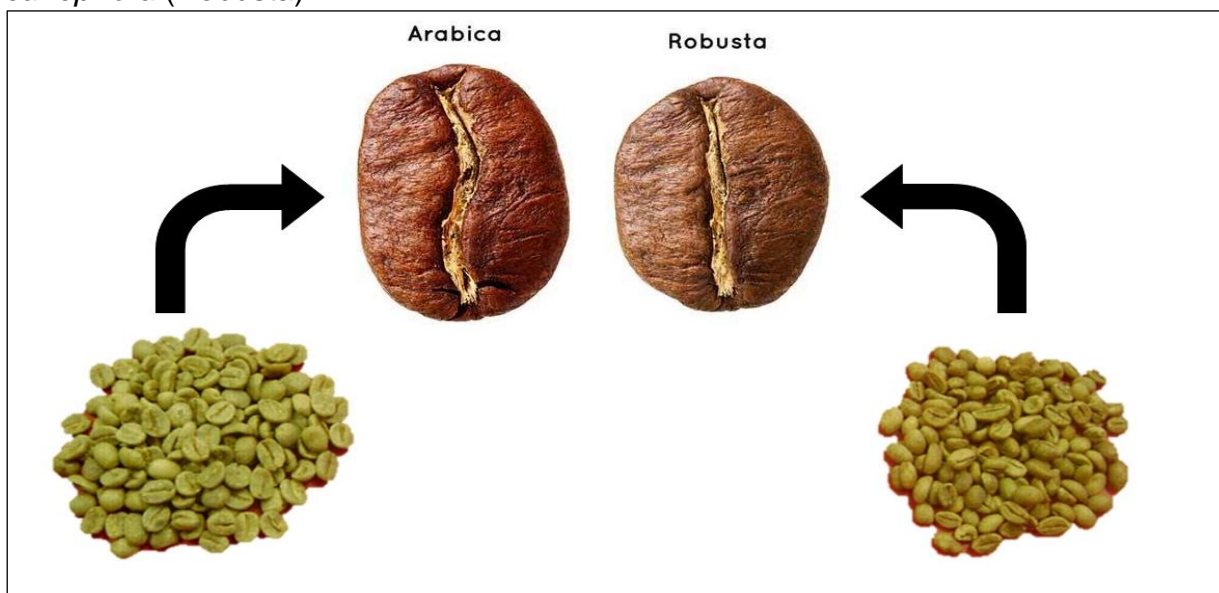
#### 3.3.1 Definição e classificação

O cafezeiro é uma planta natural das estepes da Etiópia. Seu fruto foi introduzido no Brasil no ano 1727, por Francisco Mello Palheta, que o trouxe de sua viagem à Guiana Francesa. As primeiras sementes e mudas foram plantadas em Belém (PA) e, em seguida, no Maranhão. Seu fruto foi aproveitado pelos índios do Brasil e pelos povos africanos na confecção de bebidas (TAUNAY, 1939).

A planta do café pertence à família Rubiaceae, gênero *Coffea*, subgênero *Eucoffea*, tem mais de noventa espécies diferentes já catalogadas, mas apenas duas

delas, *Coffea arabica* (~60% da produção mundial) e *Coffea canephora*, chamado também de robusta (~40%) são amplamente cultivadas e têm valor econômico (MONTEIRO e TRUGO, 2005; ŞEMEN et al., 2017). A Figura 3 apresenta as duas espécies mais cultivadas no mundo.

**Figura 3-** As duas espécies de café mais cultivadas no Brasil, *Coffea arabica* e *Coffea canephora* (Robusta)



Fonte: Autor (2018).

Segundo a resolução CNNPA de nº 12, do ano de 1978 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o café cru, ou café em grão, é a semente beneficiada do fruto maduro de diversas espécies do gênero *Coffea*, principalmente, arábica, *Coffea liberica* Hiern e *Coffea canephora* (BRASIL, 2017a). De acordo com a resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005, café torrado é o endosperma (grão) beneficiado do fruto maduro de espécies do gênero *Coffea*, como *Coffea arabica* L., *Coffea liberica* Hiern, *Coffea canephora* Pierre (*Coffea canephora* Linden), submetido a tratamento térmico até atingir o ponto de torra escolhido. O produto pode apresentar resquícios do endosperma (película invaginada intrínseca) podendo ser adicionado de aroma (BRASIL, 2017c).

Segundo Kanjanakorn e Lee (2017), o extrato aquoso do café é preparado por percolação ou infusão das sementes torradas. Esta bebida é de grande importância na rotina e indispensável na dieta da população devido às suas propriedades sensoriais, culturais e estimulantes (KANJANAKORN e LEE, 2017; DOS SANTOS, LIMA e DE CARVALHO, 2016).

O café vendido no Brasil pode ser classificado em tradicional, constituído por grãos da espécie *Coffea arabica* ou misturado com até 30% de *Coffea canephora*, e vendido a valores comerciais mais baixos, ou gourmet, composto 100% de grãos arábica. Também pode se classificado em descafeinado, (baixo teor de cafeína). É classificado ainda de acordo com os sistemas de cultivo em biodinâmico, orgânico e convencional (BSCA, 2017). É classificado pelo tipo de bebida, tanto para as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora* de acordo com a instrução normativa nº 8, de 11 de junho de 2003, onde são feitos testes sensoriais (prova de xícara) para avaliar seus parâmetros de qualidade, sendo classificadas, da melhor para a pior qualidade, como estritamente mole, apenas mole, mole, dura, riada, rio e rio zona (BRASIL, 2017b; FARAH et al., 2006).

Segundo Xavier e Celestino (2015), as bebidas classificadas como “apenas mole” são aquelas que proporcionam sabor levemente doce e suave, porém, sem adstringência; bebidas “duras” são de sabor acre, adstringente e áspero, mas sem sabores estranhos; “estritamente mole” são aquelas que em conjunto, apresentam todos os requisitos de aroma e sabor mole, porém, mais acentuado; bebidas “moles” apresentam aroma e sabor agradável, brando e adocicado; bebidas “riado” são aquelas que apresentam leve sabor, típico de iodofórmio; bebidas “rio zona” são aquelas que apresentam aroma e sabor muito acentuado, assemelhado ao iodofórmio ou ao ácido fênico, sendo repugnante ao paladar; bebidas “rio” são aquelas que apresentam sabor típico e acentuado de iodofórmio.

Os cafés em grãos são classificados pelo tipo, de acordo com as impurezas e os defeitos encontrados, tais como: pedras, torrões, paus, cascas, grãos quebrados, ardidos, pretos, brocados, verdes, não descascados, mal granados, chochos, e com forma de concha. Pela peneira (*mesh*): Chato grosso - peneiras 19, 18 e 17; Chato médio - peneiras 16 e 15; Chato miúdo - peneiras 14 e menores; Moca graúdo - peneiras 13, 12 e 41; Moca médio - peneira 10; Moca miúdo - peneiras 8,7 e menores; Quebrados (*grinder*) - vazamentos de peneiras inferiores a 16, com pelo menos de 2/3 de grãos inteiros; Minimal (resíduos) - conchas, triângulos, quebrados, marinheiros, coco, com 10% de pretos ardidos. Além disso, os grãos de cafés são classificados pela cor: Verde cana; Esverdeados; Chumbados; Amarelados; Amarelos Pampas e Marrons (BRASIL, 1976).

### **3.3.2 Sistemas de cultivo do café**

#### **3.3.2.1 Convencional**

O sistema de cultivo predominantemente no Brasil é o convencional. O café convencional, como o próprio nome sugere, é aquele que é produzido em sistemas agrícolas que de prática usam técnicas convencionais (maquinário, fertilizantes químicos, defensivos agrícolas) na produção (MARCOMINI, 2013). O sistema de cultivo convencional caracteriza-se em atender, de maneira geral, a interesses econômicos de curto prazo, onde sua estrutura de cultivo está baseada na monocultura; a forma de encarar o solo está relacionada como um substrato físico, basicamente como suporte para a planta. Em relação com os recursos genéticos do grão, esse sistema se preocupa em reduzir a variabilidade; maior suscetibilidade ao meio; utilização de organismos geneticamente modificados (transgênicos). A maneira de adubação está voltada para o uso de fertilizantes altamente solúveis e a forma de lidar com pragas e doenças ocorre com o uso de defensivos agrícolas (CAIXETA e PEDINI, 2002).

#### **3.3.2.2 Orgânico**

Os cafés que partem do sistema orgânico de cultivo têm como princípio não desrespeitar as práticas conservacionistas que regem a agricultura orgânica, de modo a manter o ecossistema em equilíbrio quando cultivados (KAMIYAMA et al., 2011). A agricultura orgânica brasileira é regulamentada pela lei de número 10.831 de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003), que garante que os consumidores comprem produtos autênticos que dispõem de um sistema orgânico.

Quanto ao sistema orgânico de produção agropecuária brasileira, de acordo com o decreto de número 6.323, de 27 de dezembro de 2007, são todos aqueles produtos atendem as técnicas específicas. Como a utilização dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis, e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais. Tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável. Empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos. Eliminação do uso de organismos

geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção ao meio ambiente (BRASIL, 2007).

Dessa maneira, o sistema orgânico tem seu objetivo focado em atender a interesses econômicos, sobretudo a interesses ecológicos e sociais autossustentados. Sua estrutura se fundamenta em um sistema diversificado onde a forma de relacionar o solo é atribuída como um ser vivo (um meio eminentemente biológico). A adubação orgânica compreende o uso de resíduos orgânicos de origem animal, vegetal, agroindustrial e outras matérias-primas, com a finalidade de aumentar a produtividade das culturas; não são utilizados defensivos agrícolas sintéticos (CAIXETA e PEDINI, 2002; MALTA et al., 2007).

Os cafés orgânicos brasileiros necessitam de certificado, portanto, a embalagem deve conter os selos de certificação. Além disso, deve conter a marca específica de cada café, para indicar a concordância com as diretrizes, que são atestadas por certificadoras credenciadas junto ao SisOrg (Sistema Brasileiro de Conformidade Orgânica), que é administrado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A Figura 4 mostra os selos de certificação usados em produtos orgânicos no Brasil.

**Figura 4-** Principais selos de certificação usados em produtos orgânicos



**Fonte:** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Em nível mundial, nos últimos anos a área cultivada com café orgânico praticamente quadruplicou, saltando de 200 mil hectares, em 2004, para quase 800 mil hectares, em 2014. A tendência para os próximos anos é que o setor de cafés orgânicos continue crescendo. No Brasil, a estimativa atual é que a área cultivada com café orgânico seja de 5 a 6 mil hectares (ACOB, 2018).

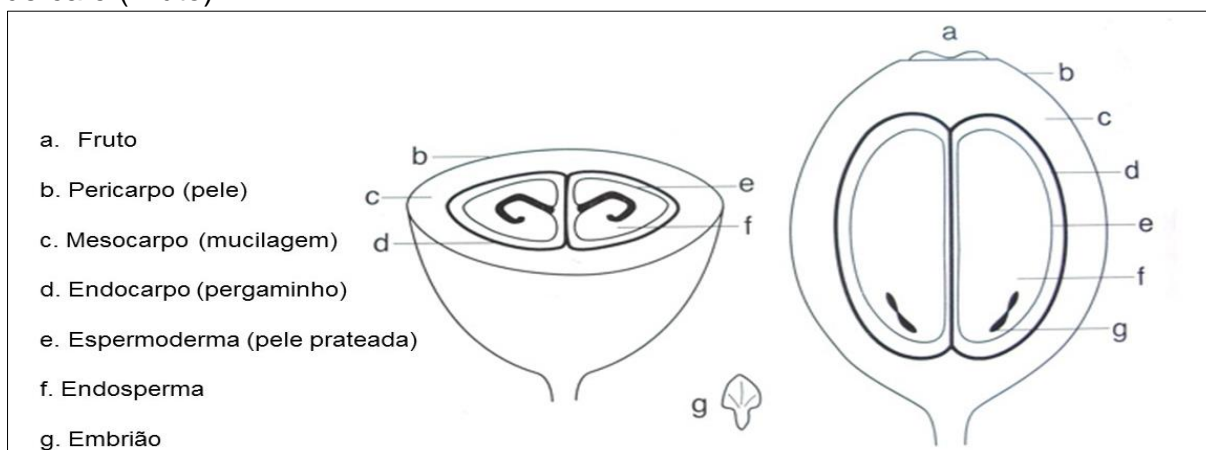
A partir do ano 2000, muitos produtores de café migraram para o sistema orgânico no intuito de aumentar seus lucros e, entre 2002 e 2004, o Brasil chegou a produzir até 300 mil sacas (60 kg) de café orgânico por ano. Devido à falta de conhecimento sobre o sistema de cultivo aliada a um baixo investimento em manejo de solo, prevenção de pragas e doenças e na qualidade pós-colheita, a produtividade de suas lavouras reduziu muito e os produtores tiveram dificuldades de vender os cafés de qualidade média. Tal fato criou um nicho muito especializado para produção de cafés orgânicos, com reconhecida qualidade da bebida, atuando com fortes princípios ecológicos, e obtendo um mercado bastante remunerador e estável, com boa produtividade e custo razoáveis. Assim, entre 2005 e 2013, a produção média anual de cafés orgânicos foi de 75 mil sacas, sendo que em 2017 a produção alcançou 85 mil sacas certificadas ACOB, 2018).

### **3.3.3 Características do Fruto**

Os frutos do café em ambas espécies são classificados em *Drupa*, um fruto carnoso, que em seu interior apresenta normalmente duas sementes. Constituído de casca ou exocarpo, uma polpa macia ou mesocarpo, contendo a polpa, mucilagem e o grão, recoberto pelo pergaminho (DEDECCA, 1957; GOULARTI et al., 2007). O pericarpo é conhecido como a casca, pele, exocarpo ou epicarpo, sendo a camada mais externa do fruto do café, transitoriamente amarelo e depois vermelho na fase final de desenvolvimento (PATUI et al., 2014). Para Borém et al. (2008), a cor vermelha origina-se de antocianinas, enquanto a cor da pele amarela é creditada à luteolina. O mesocarpo, igualmente descrito como a mucilagem, é rico em açúcares redutores, sacarose e água (PATUI et al., 2014).

O endocarpo, é a camada mais interna do pericarpo e constitui nos frutos maduros o chamado “pergaminho de semente” devido a ele ser um tecido duro e lignificada, protegendo as sementes de café contra enzimas digestivas do intestino de animais frutívoros (DEDECCA, 1957; BORÉM et al., 2008; PATUI et al., 2014). A Figura 5 mostra a estrutura do fruto de café nas seções transversais e longitudinais.

**Figura 5-** Estrutura do fruto de café nas seções transversais e longitudinais do grão de café (Fruto)



**Fonte:** Adaptado de Wintgens (2012).

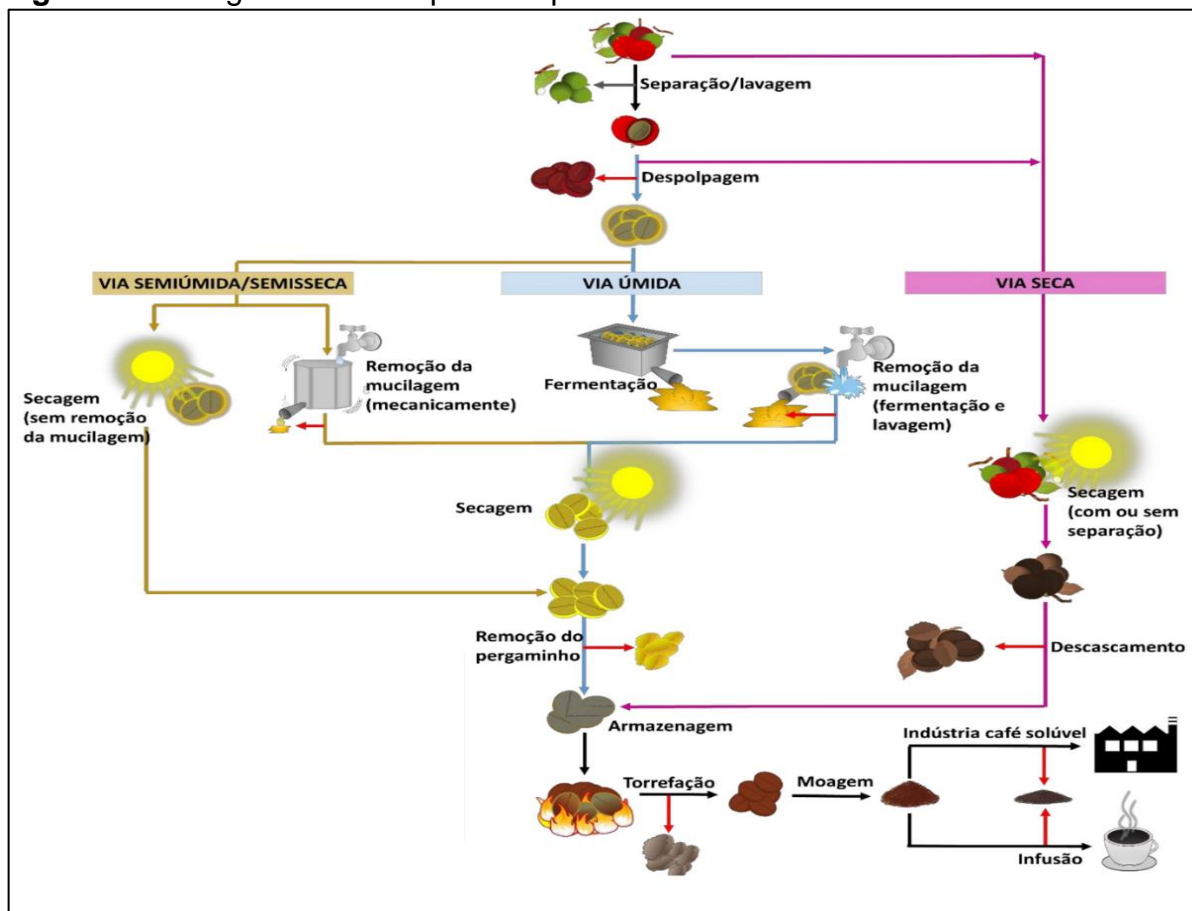
O espermoderma, é conhecido como perisperma ou pele prateada, é a camada mais externa que cobre a semente (DEDECCA, 1957). Já o endosperma, é o tecido de reserva primário da semente e é composto de apenas um tecido. Seu material químico é o precursor do sabor e fragrância do café torrado (BORÉM et al., 2008). Os embriões são compostos por um eixo chamado hipocótilo e dois cotilédones, que medem 3 a 4 mm de comprimento (WINTGENS, 2012).

### 3.3.4 Processamento do café

O processamento de café envolve uma série de operações unitárias, cada qual com um propósito distinto, e tem grande importância nas atividades da indústria de café (MURTHY e NAIDU, 2012). As etapas para o processamento do grão resumem-se na separação de sementes, secagem dos grãos, torra e moagem dos grãos secos (Figura 6).

O café brasileiro pode ser classificado por três vias no processamento (Figura 6) via seca, via úmida e via semiúmida/semisseca. O processamento do café por via seca resume-se em secagem do mesmo realizada com ou sem casca, e exposta em terreiros sob a luz solar, posteriormente ocorrem os estágios de descascamento e estocagem do grão. Em relação à secagem, o café deve apresentar umidade de 11 a 12%, com período de secagem entre 10 e 20 dias dependendo das variações climáticas do local.

**Figura 6-** Fluxograma das etapas dos processamentos do café



**Fonte:** Adaptado de SBQ, órgão responsável pelas as publicações da Sociedade Brasileira de Química (2018).

No preparo por via úmida, a polpa do café que cobre a semente (mucilagem) é removida antes do processo de secagem (Figura 6). Etapa essa, é realizada com frutos com diferentes pontos de maturação e, são destinadas para o despulpador, sendo descascados e despulpados. Em seguida, são imersos em tanques de fermentação e depois lavados, com o objetivo final de garantir a remoção completa da mucilagem da cobertura do pergaminho para ser destinada à secagem (MURTHY et al., 2001).

No processamento por via semiúmida os frutos são limpos e separados por densidade, sendo que o fruto menos denso vai direto para a secagem, enquanto que o cafés verdes e cafés com diferentes tipos de pontos de maturação (café cereja), por apresentarem densidade semelhante, são destinados para a fase onde são descascados. No descascador os cafés verdes são separados da cereja por pressão sendo levados para o terreiro de secagem. Já os frutos cereja são descascados mecanicamente, passam pelo degomador mecânico para retirada da mucilagem e



seguem para a secagem, também no terreiro. Finalizando o processo de secagem, o café pode seguir dois destinos, ser encaminhado ao armazenamento em silos e posteriormente submetido ao beneficiamento, ou ser diretamente enviado ao beneficiamento para ser comercializado.

As etapas de beneficiamento do café resumem-se em torra e moagem do grão, a torra ou torrefação consiste na secagem dos grãos em temperaturas elevadas sem queimá-los. Os grãos a temperatura de 50 °C há liberação de água e de compostos voláteis, a cor modifica-se de verde para amarelo devido à desnaturação das proteínas e tecidos celulares. Posteriormente, ao atingir a temperatura a 100 °C, ocorrem reações de pirólise dos compostos orgânicos, os grãos ganham cor acastanhada, devido à caramelização dos açúcares e desenvolvimento das reações de Maillard, há o aumento do volume dos grãos, liberação de compostos voláteis, água e grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, a 150 °C.

A fase final do processo se dá a 180 a 200 °C, com o rebentamento dos grãos (aumento de pressão interna do grão devido à liberação de gases), formação de um fumo azulado e libertação do aroma de café (BELITZ, GROSH e SCHIEBERLE, 2004; COELHO et al., 2014). Após a torrefação, os grãos são submetidos a moagem, processo em que os grãos torrados são triturados até se transformarem em pó fino, realizada por moinhos apropriados e constata monitoramento da granulagem.

### 3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

O grão de café é constituído por diversos compostos químicos que agregam características de aroma e sabor ao produto final após passarem pelo processo de torra (PEREIRA et al., 2010). Além dos compostos que proporcionam características sensoriais ao café, existem inúmeros componentes voláteis e não voláteis que contribuem para suas propriedades. Dentre esses compostos, os ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, carboidratos, trigonelina, compostos fenólicos, e cafeína se destacam (MOREIRA, TRUGO e DE MARIA, 2000). A Tabela 4 apresenta os teores dos principais constituintes químicos do grão de café cru e torrado de espécies *Coffea arabica* e *Coffea canephora*.

**Tabela 4-** Composição química do café cru e torrado expressa em g/100 g em base seca

Componente	<i>Coffea arabica</i>		<i>Coffea canephora</i>	
	Cru	Torrado	Cru	Torrado
Polissacarídeos Totais	50,0-55,0	24,0-39,0	37,0-47,0	-
Lipídeos	12,0-18,0	14,5-20,0	9,0-13,0	11,0-16,0
Proteínas	11,0- 13,0	13,0-15	11,0-13,0	13,0-15,0
Oligossacarídeos	6,0-8,0	0-3,5	5,0-7,0	0-3,5
Ácido clorogênico total	5,5-8,0	1,2-2,3	7,0-10,0	3,9-4,6
Minerais	3,0-4,2	3,5-4,5	4,0-4,5	4,6-5,0
Aminoácidos	2,0	0	2,0	0
Ácido alifáticos	1,5-2,0	1,0-1,5	1,5-2,0	1,0-1,5
Trigonelina	1,0-1,2	0,5-1,0	0,6-0,75	0,3-0,6
Cafeína	0,9-1,2	1,0	1,6-2,4	2,0

Fonte: Adaptado de Smith (1985).

### 3.4.1 Composição maioritária

#### 3.4.1.1 Carboidratos

Os carboidratos estão presentes no grão na forma de polissacarídeos que representam cerca de 50% do peso seco do café cru (BORÉM, GARCIA e AMARAL, 2014). Açúcares de baixa massa molecular que incluem tri, di e monossacarídeos redutores e não redutores também estão presentes. A sacarose é o açúcar predominante de baixa massa molecular em grãos de café verde (PETKOWICZ, 2015), composto por uma unidade  $\alpha$ -D-glucopiranosil e outra de  $\beta$ -D-frutofuranosídeo, sendo facilmente hidrolisada por soluções diluídas de ácidos minerais ou por enzimas (invertase) com formação de D-glicose e D-frutose (MELO FILHO e VASCONCELO, 2011). A sacarose é responsável, por gerar várias classes de compostos, furanos, aldeídos e ácidos carboxílicos, que afetam o sabor da bebida de café durante o processo de torrefação (WEI e TANOKURA, 2015). Segundo De Maria et al. (1994), a sacarose é um grande precursor do sabor e aroma do café porque, quando degradada durante a torra, há formação de açúcares anidros (como 1,6 anidro-glicose) e outros compostos como o glioxana.

No grão de café, a sacarose é uma das principais fontes de açúcares redutores livres, participando das reações de Maillard e Strecker e da caramelização do açúcar, durante a torrefação (SALVA et al., 2015; WEI e TANOKURA, 2015). Os grãos de cafés verde arábica mostram níveis mais elevados de sacarose do que os cafés robusta, entre 5–12% do total do fruto verde (BORÉM, GARCIA e AMARAL, 2014). Isso ocorre, pela razão que os grãos robusta acumulam menos sacarose do que os seus homólogos arábica e que os primeiros mostram maior síntese de sacarose e atividades invertases ácidas no estágio inicial do desenvolvimento dos grãos, mas menor capacidade de ressíntese de sacarose na fase final do desenvolvimento dos grãos (GEROMEL et al., 2006).

#### 3.4.1.2 Proteínas

O grão de café apresenta uma variedade de aminoácidos, como alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutâmico, glicina, histidina, isoleucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina e valina que são importantes para a caracterização do café (ABIC, 2017). As proteínas, peptídeos e aminoácidos livres são potenciais precursores de sabor nitrogenado em grãos de café verde (WEI e TANOKURA, 2015), originam vários compostos voláteis e não voláteis responsáveis pelo sabor e aroma do café torrado. Os aminoácidos livres são degradados na torrefação participando de diversas reações químicas que caracterizam o aroma agradável dos cafés de alta qualidade, representando um grupo muito importante de compostos relacionados ao aroma. Em função da intensidade da operação, a perda de proteínas durante a torrefação pode ser de 20 a 40% (HOFFMANN et al., 2001).

O desenvolvimento do aroma e o escurecimento do café são essencialmente oriundos das reações de Maillard, que são iniciadas pela interação do grupo carbonila de um açúcar redutor e do grupo amino livre de um aminoácido, um peptídeo ou mesmo uma proteína (WEI e TANOKURA, 2015).

#### 3.4.1.3 Lipídeos

A fração lipídica dos grãos de café verde é composta, principalmente, de triacilgliceróis, esteróis e tocoferóis, componentes típicos encontrados em todos os óleos vegetais comestíveis comuns (WEI e TANOKURA, 2015). Os lipídeos

representam entre 12 e 18% do peso seco do grão (BORÉM, GARCIA e AMARAL, 2014).

O teor de lipídios dos grãos de *Coffea arabica* verde é em torno de 15%, enquanto à espécie *Coffea canephora* contem cerca de 10%. Os lipídios estão localizados no endosperma dos grãos de café verde (WEI e TANOKURA, 2015). Os lipídeos são importantes precursores do aroma do café e, durante a torra, eles são expelidos para a superfície do grão, formando uma capa que retém os compostos orgânicos voláteis (MARTINEZ et al., 2014).

#### 3.4.1.4 Minerais

Segundo Wei e Tanokura, (2015) a composição mineral é dependente das características relacionadas à origem dos solos de crescimento das plantas de café, além do sistema de cultivo e condições ambientais. O grão de café, pode apresentar uma gama de minerais como potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), sódio (Na), ferro (Fe), manganês (Mn) entre outros. E como em todos os materiais vegetais o potássio é predominante nas cinzas de café (1,1%), seguido de cálcio (0,2%) e magnésio (0,2%) (BELITZ, GROSCH e SCHIEBERLE, 2009).

### 3.4.2 Composição minoritária

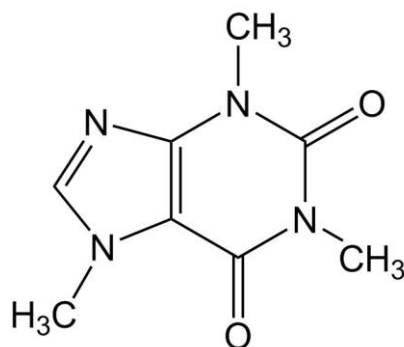
#### 3.4.2.1 Cafeína

A cafeína é um composto bioativo muito conhecido devido às suas propriedades fisiológicas e farmacológicas. Apresenta efeitos estimulantes sobre o sistema nervoso central e atribui um efeito positivo na memória de longo prazo (DE MEJIA e RAMIREZ-MARES, 2014). Trata-se de um alcaloide, 1,3,7-N-trimetilxantina derivado da purina, um metabolito secundário presente em diferentes concentrações no café e um dos principais compostos azotados de baixa massa molecular, encontrado na polpa, no citoplasma do grão e ligada à parede celular (KOSHIRO et al., 2006).

A forma estrutural está apresentada na Figura 7. O seu conteúdo varia com o tipo de grão, espécie e variedade, no *Coffea arabica* pode conter de 36-112 mg de cafeína por 100 mL de café, no entanto, no *Coffea canephora* pode variar entre 56-

203 mg de cafeína por 100 mL de café (FROST-MEYER e LOGOMARSINO, 2012). Durante a torrefação, não ocorre perda significativa de cafeína (ILLY e VIANI, 1995).

**Figura 7-** Estrutura molecular da cafeína

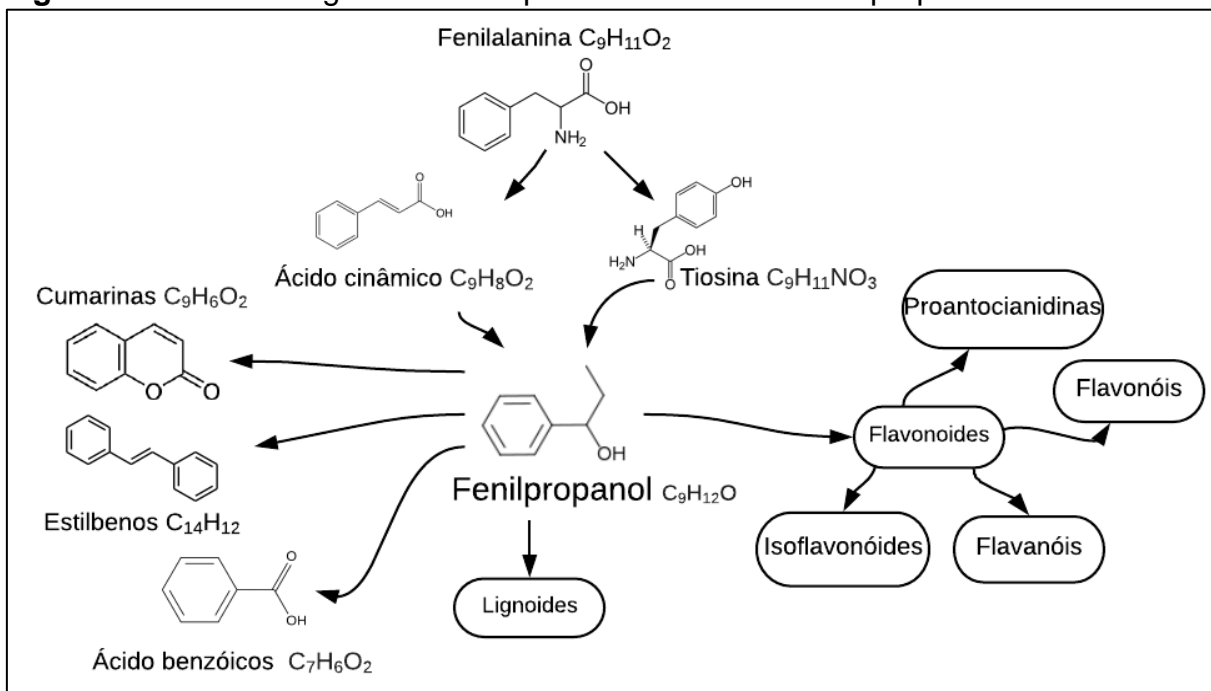


Fonte: MERCK INDEX (2017).

#### 3.4.2.2 Fenóis

Os compostos fenólicos, quimicamente, são definidos como substâncias que apresentam anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais (LEE et al., 2005; ANGELO e JORGE, 2007). São considerados como parte dos mecanismos de defesa em plantas (TELLES, KUPSKI e FURLONG, 2017). Amplamente encontrados em alimentos, geralmente consumidos na dieta humana (CHEYNIER, 2005; MANACH et al., 2004). Os compostos fenólicos são metabólitos secundários, de grupo diversificado de fitoquímicos derivados de fenilalanina (NACZK e SHAHIDI, 2004), sintetizados por plantas, durante o desenvolvimento normal e em resposta a condições de estresse, como infecção, injúria física, e radiação ultravioleta (BECKMAN, 2000; KRALJIĆ et al., 2015).

O processo de formação dos compostos ocorre com a desaminação da fenilalanina para a formação do ácido cinâmico, o qual entra na via fenilpropanol, sendo que a importância nesta via metabólica é a introdução de um ou mais grupos hidroxila no anel aromático, conseqüentemente produzindo os compostos fenólicos (HOFFMANN et al., 2001). Grande parte dos compostos fenólicos são derivados da via fenilpropanol, como mostra a Figura 8.

**Figura 8-** Biossíntese geral dos compostos fenólicos via fenilpropanol

Fonte: Adaptado de Hollman et al. (2001).

A diversidade estrutural dos compostos fenólicos deve-se à grande variedade de combinações que acontecem na natureza (ANGELO e JORGE, 2007). Estas combinações fenólicas podem ser categorizadas em várias classes como mostra a Tabela 5. Segundo Shahidi (1995) há cerca de cinco mil fenóis já identificados, destacando-se os flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis.

**Tabela 5-** Classe de compostos fenólicos em plantas

Classe	Estrutura
Fenólicos simples, benzoquínicos	$C_6$
Ácidos hidroxibenzoicos	$C_6-C_1$
Acetofenol, ácidos fenilacéticos	$C_6-C_2$
Ácidos hidroxicinâmicos, Fenilpropanoides	$C_6-C_3$
Nafitoquinonas	$C_6-C_4$
Xantonas	$C_6-C_1-C_6$
Estilbenos, antoquinonas	$C_6-C_2-C_6$
Flavanoides, isoflavanoides	$C_6-C_3-C_6$
Lignananas, neolignananas	$(C_6-C_3)_2$
Biflavanoides	$(C_6-C_3-C_6)_2$
Ligninas	$(C_6-C_3)_n$
Taninos condensados	$(C_6-C_3-C_6)_n$

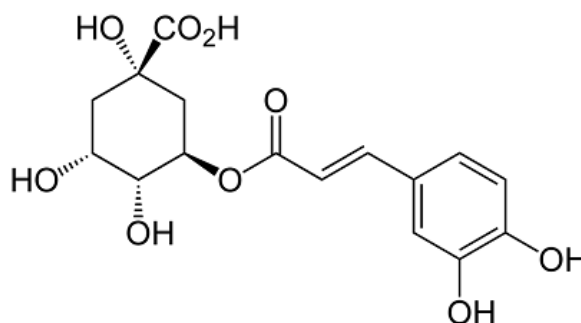
Fonte: Angelo e Jorge (2007).

Os compostos fenólicos, para Alu'datta et al. (2017), são classificados de acordo com as suas estruturas químicas como fenóis simples (fenol, cresol, timol e orcinol), ácidos fenólicos (ácidos gálico, protocatecuico, vanílico, e siringico), aldeído de ácidos fenólicos (vanilina, siringaldeído, e *p*-hidroxibenzaldeído), ácidos fenilacéticos, acetofenonas, fenilpropanóides e seus derivados, cromonas e cumarinas (umbilliferona e aesculetin), e álcoois cinamílicos (álcoois de coniferilo, sinapil, siringilo, e *p*-cumárico).

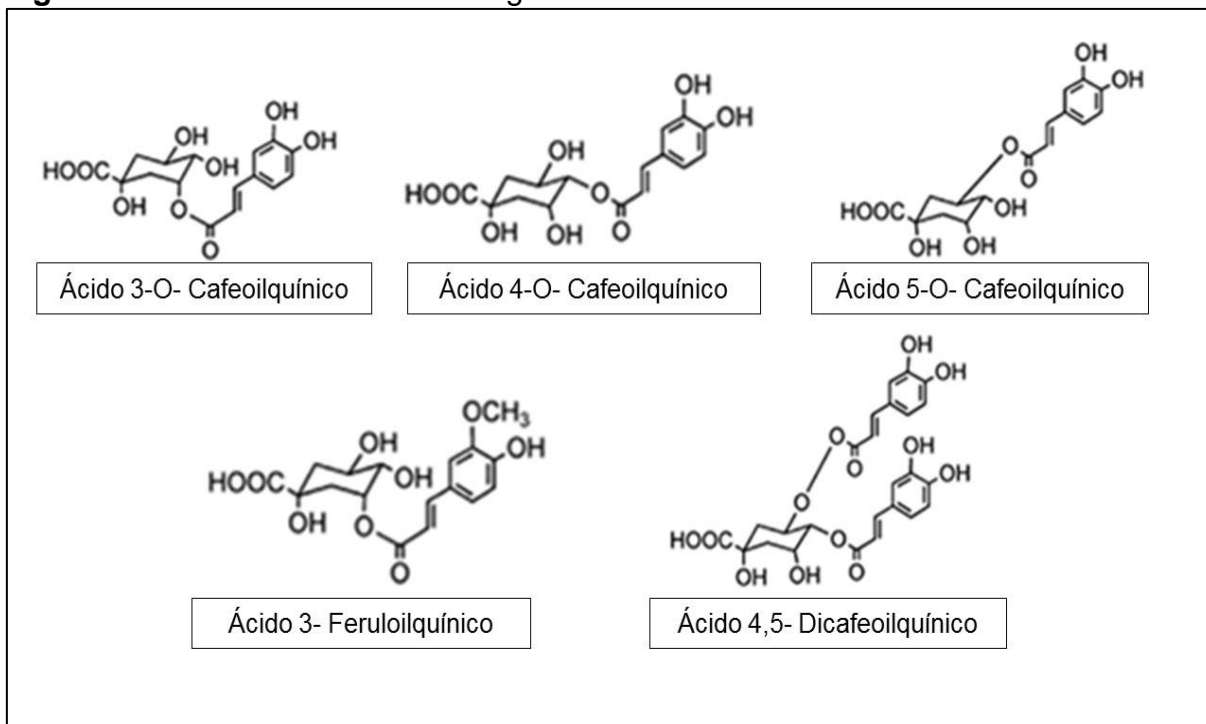
A importância de estudar os compostos fenólicos em alimentos e em bebidas está relacionado aos benefícios que estes compostos proporcionam a saúde. Os polifenóis são considerados os antioxidantes mais abundantes na dieta humana (SCALBERT, JOHNSON e SALTMARSH, 2005), desempenham funções especializadas como antioxidante *in vivo* e *in vitro* (BOAVENTURA et al., 2012), além de desempenhar atividades hipoglicêmicas, imunomoduladora, antimutagênico, anti-inflamatório entre outras (MIRANDA et al., 2008; BURRIS et al., 2011; CHATTERJEE et al., 2012; CHATTOPADHYAY et al., 2012; TENORE et al., 2013).

Os taninos condensados são os principais compostos fenólicos na polpa de café, no entanto, na semente os compostos fenólicos que estão presentes predominantemente são famílias de ésteres formados entre ácidos hidroxicinâmicos e ácido quínico, conhecidos juntamente como ácidos clorogênicos CGA (Figura 9), (CLIFFORD, 1985; FARAH et al., 2006). As principais classes de ácidos clorogênicos CGA no café, são ácidos cafeoilquínicos (CQA), com três isômeros principais (3, 4, 5); os ácidos dicafeoilquínicos (diCQA), cujos isômeros principais são 3,4; 3,5; 4,5; e os ácidos feruloilquínicos (FQA), com os isômeros (3, 4, 5), (Figura 10) (CLIFFORD, 2000). Proantocianidinas também estão presentes no café, entretanto, as catequinas estão ausentes.

**Figura 9-** Estrutura geral dos ácidos clorogênicos



Fonte: MERCK INDEX (2017).

**Figura 10-** Isômeros do ácido clorogênico encontrados no café

**Fonte:** Adaptado de Tsukui (2017).

Os ácidos clorogênicos foram descobertos no ano de 1932, são considerados à maior família de compostos fenólicos, presentes nos diversos tipos de café em percentuais variados, correspondendo a até 12% da matéria seca dos grãos de café verde (CLIFFORD, 1985; WEI e TANOKURA, 2015). Estes compostos são conhecidos por atribuírem grande influência na qualidade do fruto, sendo responsável por algumas características sensoriais como, adstringência, amargor, acidez e pigmentação do café (DUARTE, PEREIRA e FARAH, 2010).

Durante o processamento do grão de café verde, o fator primordial que pode afetar o perfil fenólico é o tempo e a temperatura de torrefação, pois, grande parte dos compostos são sensíveis ao calor, porém, esse processo é essencial para atribuir sabor, aroma e cor característicos da bebida (ROSTAGNO et al., 2015). A Tabela 6 mostra a variação dos compostos fenólicos em diferentes tipos de café.



**Tabela 6-** Conteúdo de compostos fenólicos em diferentes tipos de café da espécie arábica, expresso em g/100 g, em base de matéria seca

Tipos de Café	(CQA) <sup>a</sup>	(FQA) <sup>b</sup>	(diCQA) <sup>c</sup>	(Total) <sup>d</sup>
Café verde	3,26–7,66	0,19–1,43	0,45–2,31	4,10–11,30
Café torrado	0,38–3,23	0,06–0,34	0,03–0,24	0,47–2,66
Café descafeinado	5,19–6,14	0,32–0,45	0,61–0,77	6,13–7,47
Café regular instantâneo	0,63–5,28	0,06–1,16	0,03–0,53	0,72–6,97
Café descafeinado instantâneo	3,33–4,73	0,60–0,84	0,17–0,28	4,10–5,85

**Nota:** <sup>a</sup> Ácidos cafeoilquínicos (CQA), <sup>b</sup> Ácidos feruloilquínicos (FQA), <sup>c</sup> Ácidos dicafeoilquínicos (diCQA), <sup>d</sup> Ácidos clorogênicos totais.

**Fonte:** Rostagno et al. (2015).

Quanto à quantificação dos compostos fenólicos no café, vários métodos analíticos têm sido usados. Dentre eles, o método espectrofotométrico como Azul da Prússia, que é empregado para quantificação dos fenólicos totais. O método é simples, rápido e apresenta baixa interferência de compostos não fenólicos (GONZÁLEZ et al., 2003; BERKER, DEMIRATA e APAK, 2012). O método de teor total de flavonoides por Zhishen, Mengcheng e Jianming (1999), *orto*-difenólicos por Durán et al. (1991), o teor de flavonóis totais por Yermakov, Arasimov e Yarosh, (1987), o teor de taninos condensados pelo método da vanilina em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) por Horszwald e Andlauer (2011). Todos são métodos para estimar o teor de classes de compostos fenólicos contidos em extratos vegetais e, portanto, para caracterização do café.

### 3.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO CAFÉ

Segundo Halliwell (2000), a palavra “antioxidante” pode ser aplicada a qualquer substância que tem a capacidade de regenerar um substrato oxidado ou prevenir sua oxidação, de modo que este efeito seja atingido a uma concentração relativamente mais baixa que a do substrato. As principais classes de compostos com atividade antioxidante são: vitaminas (vitamina C e vitamina E), carotenoides (carotenos e xantofilas) e polifenóis (flavonoides, ácidos fenólicos, ligninas e estilbenos) (OROIAN e ESCRICHE, 2015). Os antioxidantes mais ativos e frequentemente encontrados em vegetais são os compostos fenólicos, tais como os flavonoides (BENZAQUEN, 2009). Os antioxidantes, como os flavonoides, ácidos fenólicos, taninos, vitamina C e vitamina E têm diversas propriedades biológicas, de modo que exercem efeitos anti-

inflamatórios, anti-carcinogênicos e anti-ateroscleróticos, reduzem a incidência de doenças coronárias e contribuem para a manutenção do intestino saudável pela modulação do equilíbrio microbiano do intestino (OROIAN e ESCRICHE, 2015). A Tabela 7 apresenta algumas frutas e plantas com antioxidantes.

**Tabela 7-** Frutas e plantas com ativos antioxidantes

<b>Alimentos ou derivados</b>	<b>Componentes com ação antioxidante</b>
Açaí, cacau, guaraná, chá verde, chá branco, chá vermelho.	Polifenóis (catequina, taninos).
Café verde, mate, alecrim.	Ácidos fenólicos (ácidos clorogênicos, ácido rosmarínico).
Açaí, uva, morango, hibisco.	Antocianinas (pelargonidina, cianidina, delphinidina e malvidina).
Tomate, pitanga, buriti.	Carotenoides (Licopeno, $\beta$ -caroteno).

**Fonte:** Adaptado de Benzaquen (2009).

Lima et al. (2010) comentam que diferentes constituintes do café têm o potencial quimioprotetor, devido à bebida apresentar inúmeros compostos antioxidantes, como os ácidos clorogênicos, melanoidinas e a cafeína. Os grãos de café verde contêm antioxidantes eficazes, tais como ácidos clorogênicos e outros ácidos fenólicos, polifenóis e alcaloides, e os seus teores variam, principalmente, com a espécie de café e seu grau de maturação (BREZOVÁ, ŠLEBODOVÁ e STAŠKO, 2009). Quanto ao grão de café torrado, sua bioatividade é atribuída a uma combinação de ácidos clorogênicos, hidroxicinâmicos, e as melonoidinas, que são produtos da reação de Maillard (JULLY, TOTO e WERE, 2016). Segundo Serriá et al. (2016), os grãos de café verde são mais ricos em compostos fenólicos do que o café torrado. Ainda para Abrahão et al. (2010), o café torrado apresenta menores valores de compostos fenólicos totais e menor poder redutor de metais, porém, maiores teores de ácido 5-cafeoilquínico comparados ao café verde.

A mistura de café verde com torrado pode gerar diversos benefícios quando consumida regularmente, contribui para a redução dos níveis de glicose em jejum, a resistência à insulina, aumenta a sensibilidade à insulina, os níveis de glucagon em jejum diminuem. Estes efeitos contribuem positivamente para a diminuição de risco para a diabetes mellitus tipo 2, de doenças cardiovasculares (SARRIÁ et al., 2016), e

outras doenças como o câncer e distúrbios hepáticos e neurodegenerativas (LI et al., 2013; GARG, 2016).

Quanto ao potencial antioxidante, o café pode ser avaliado por vários métodos, como o poder antioxidante reduzir férrico (FRAP) (BENZIE e STRAIN, 1996), poder antioxidante frente ao íon cúprico (CUPRAC) (APAK et al., 2008), ação antioxidante frente ao radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila - DPPH em meio tamponado (STAŠKO et al., 2007), captura do radical ABTS (sal de amônio do ácido 2,2'-azinobis, 3-etilbenzenotiazolina 6-sulfônico) (RE et al., 1999), e atividade redutora total pelo método modificado de Folin-Ciocalteu (BERKER et al., 2013).

O método FRAP mede a redução férrica de 2,4,6-tripiridil-S-triazina (TPTZ). Esta reação detecta compostos com potenciais redox inferior a 0,7 V (o potencial redox do  $\text{Fe}^{3+}$ -TPTZ). Os ensaios que utilizam o radical ABTS, baseiam-se na capacidade dos antioxidantes de eliminar o radical ABTS de longa duração; utilizando um mecanismo semelhante, o ensaio de DPPH mede a redução do 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo estável por monitorização da diminuição da sua absorbância a 515 nm. O método de Folin-Ciocalteu tem sido utilizado durante anos para medir o total de compostos fenólicos e também é útil na avaliação da atividade antioxidante (BENZIE e STRAIN, 1996; RE et al., 1999; STAŠKO et al., 2007; APAK et al., 2008; BERKER et al., 2013).

### 3.6 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é a ciência que pode ser brevemente descrita como a interação de certos métodos matemáticos e estatísticos em processos de medição química (KUMAR et al., 2014; GRANATO et al., 2018b), com o objetivo de analisar dados de natureza multivariada como forma de extrair o máximo de informações química relevantes com as análises dos dados (NUNES et al., 2015; BROWN, 2017).

Segundo Bona, Março e Valderrama (2018) para a escolha do método quimiométrico mais apropriado com a intenção de extrair informações de um conjunto de dados, é necessário saber a dimensionalidade dos dados para classificar suas ordens como: ordem zero (dados univariados) primeira ordem (dados multivariados), segunda (quando uma matriz de resultado experimental é obtida para cada amostra) ou ordem superior (quando um tensor de resultado experimental é obtido para cada amostra). A partir disso, os métodos quimiométricos, quando utilizados em dados de

primeira ordem (multivariados), dependendo do interesse de estudo, podem ser classificados em métodos qualitativos (análise exploratória e reconhecimento de padrões) e quantitativos (calibração) (KUMAR et al., 2014; SZYMANSKA et al., 2015; BECERRA-MARTÍNEZ et al., 2017).

Desta forma, os métodos estatísticos de natureza multivariada podem ser divididos em métodos de calibração (regressão por mínimos quadrados parciais - PLSR), classificação (mínimos quadrados parciais com análise discriminante -PLS-DA) e exploração (análise por componentes principais -PCA) (GRANATO et al., 2018b; BONA, MARÇO e VALDERRAMA, 2018).

Na ciência e tecnologia de alimentos, a quimiometria pode ser empregada, como forma de avaliar semelhanças/diferenças entre múltiplos objetos (amostras) ou projetar os objetos em um plano de fator bi/tridimensional baseado em várias características (GRANATO et al., 2018a). Ainda mais, a aplicação das técnicas multivariadas pode ser usada para analisar a autenticidade de alimentos, rastrear sua origem geográfica, verificar o sistema de produção empregado por uma empresa, verificar se está de acordo com as informações declaradas no rótulo e verificar adulterações (intencionais ou não) (VAN DER VEER, VAN RUTH e AKKERMANS, 2011; GRANATO, KOOT e VAN RUTH, 2015; CHIESA et al., 2016; MÜLLER-MAATSCH, SCHWEIGGERT e CARLE, 2016; TAVARES et al., 2016; ZHU, WANG e CHEN, 2017). Entretanto, para a realização das aplicações dos métodos quimiométricos, os dados obtidos em um experimento devem ser organizados antes de serem submetidos à análise.

De acordo com Bona, Março e Valderrama (2018) para aplicar os métodos quimiométricos, os resultados experimentais devem ser definidos em um formato matricial,  $X(i, j)$ , distribuídos em dimensões  $i \times j$ , onde cada linha ( $i$ ) contém uma medida diferente (por exemplo, espectro) e cada coluna ( $j$ ) traz a informação variável (absorbância em diferentes comprimentos de onda). A partir disso, faz-se necessário um pré-processamento de dados que dependerá da natureza dos dados, essa etapa de pré-processamento dos dados é necessária quando os dados experimentais não têm uma distribuição adequada para a análise (diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias). O pré-processamento pode incluir operações simples como centralização da média ou o auto escalonamento. Assim, a partir da organização dos dados, as ferramentas multivariadas para exploração, classificação e calibração são utilizadas de acordo com a dimensão dos dados analisados.

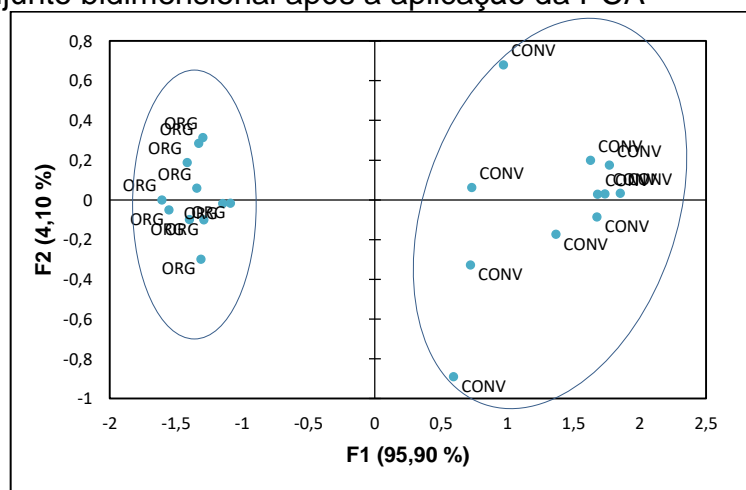
### 3.6.1 Métodos Lineares

#### 3.6.1.1 Análise Exploratória (Análise por componente principal- PCA)

A análise por componentes principais -PCA (do inglês- *Principal Component Analysis*), é uma técnica da estatística multivariada que consiste em representar a variação presente em um conjunto de dados usando um pequeno número de fatores (GRANATO et al., 2018b). Essa técnica analisa a covariância entre variáveis em um conjunto de dados e identifica uma representação linear do sistema através de vetores ortogonais cada um tendo um significado proporcional ao seu autovalor (MALIK et al., 2018).

Segundo Nunes et al. (2015) a PCA é um dos métodos quimiométricos mais utilizados na análise de alimentos, pois é capaz de reduzir grandes matrizes de dados em uma projeção bidimensional de fácil interpretação (BOWER, 2009). Isto é, os gráficos de pontuações gerados a partir do PCA (Figura 11), são comumente utilizados para agrupar amostras com base em suas similaridades ou dissimilaridades (NUNES et al., 2015).

**Figura 11-** Conjunto bidimensional após a aplicação da PCA



**Fonte:** Autor (2018).

Segundo Malik et al. (2018), para ser realizada, a análise por componentes principais necessita de uma matriz  $X$  ( $n \times Q$ ) consistindo de  $n$  observações com  $Q$  variáveis independentes, sendo que seus dados devem ser centralizados e redimensionados (Equação 1).

$$X_{cr} = (X - \bar{X})D^{-1} \quad (1)$$

A  $\bar{X}$  representa a matriz ( $1 \times Q$ ) contendo a média de cada variável na coluna e  $D$  é uma matriz ( $1 \times Q$ ) contendo o fator de escala de cada variável. Então, pode-se calcular a matriz de covariância  $S$  como mostra a Equação 2.

$$S = \frac{1}{n-1} X_{cr}^T X_{cr} \quad (2)$$

Os elementos diagonais de  $S$  representam a variância de cada variável, enquanto os valores fora da diagonal mostram a covariância entre duas variáveis (Malik et al., 2018). Como  $S$  é uma matriz quadrada (de tamanho  $[Q \times Q]$ ), uma decomposição de autovalor pode ser realizada produzindo os autovetores e autovalores do sistema:  $S = ALA^T$ , no qual  $A$  ( $Q \times Q$ ) e  $L$  ( $Q \times Q$ ) são respectivamente os autovetores de  $S$ , (também chamados de componentes principais, PCs) e os autovalores de  $S$ , em ordem decrescente. A matriz de autovetores  $A$ , também chamada de matriz de base, é usada para obter os escores da componente principal,  $Z$  ( $n \times Q$ ), projetando o conjunto de dados  $X$  originais nessa base:

$$Z = XA \quad (3)$$

A Equação 3 indica que o conjunto de dados originais pode ser recuperado exclusivamente usando os PCs e seus escores:  $X = ZA^{-1}$  em que  $A^{-1} = A^T$ . Desta forma, usando um subconjunto de  $A$  mantendo apenas  $q$  dos componentes principais ( $q < Q$ ), observamos  $Aq$ , e uma aproximação de  $X$  baseada nos primeiros autovetores  $q$  ( $Xq$ ) é obtida por:  $X \cong Xq = ZqA_q^T$ , onde  $Zq$  é a matriz ( $n \times q$ ) das pontuações dos componentes principais. Na análise por componentes principais, os maiores valores próprios correspondem às primeiras colunas de  $A$ . Desse modo, Malik et al. (2018) afirmam que a maior quantidade de variação nas variáveis originais é descrita pelos primeiros PCs. Assim, o truncamento é feito nos últimos autovetores (correspondentes aos menores autovalores). Ao remover os últimos PCs, a dimensão do sistema é reduzida, mantendo a maior parte da variação no sistema.

### 3.6.1.2 Método de classificação (Análise discriminante por mínimos quadrados parciais - PLS-DA)

Os métodos de classificação multivariada são técnicas quimiométricas que visam obter modelos matemáticos capazes de reconhecer a participação de cada amostra em sua classe apropriada, com base em um conjunto de medidas (BALLABIO e CONSONNI, 2013). O PLS-DA (do inglês *partial least squares discriminant analysis*) é um método de classificação discriminante baseado no algoritmo de regressão PLS (PLS1 ao lidar com uma Y variável dependente e PLS2 na presença de várias Y variáveis dependentes) (GROMSKI et al., 2015).

O método busca uma relação linear da resposta instrumental “X” (variáveis independentes), com propriedades de interesse “Y” (variáveis dependentes) (BONA, MARÇO e VALDERRAMA, 2018). No contexto da classificação de amostras, a matriz Y representa valores qualitativos, codificada com números binários 0 ou 1 (MARINI, 2016; ALVES e VALDERRAMA, 2015). Os dados empregados no PLS-DA são modelados por meio da análise de componentes principais, ou seja, os PCs aqui são chamados de variáveis latentes (ou fatores) (GROOMSKI et al., 2015). Na discriminação das classes, um limiar é selecionado no ponto em que o número de falsos positivos e falsos negativos seja minimizado.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes utilizados no decorrer do trabalho foram, 2,2-difenil-1-picrilhidrazila, 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), acetonitrila grau HPLC, ácido 2-tiobarbitúrico, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido ferúlico, ácido gálico, ácido protocatecuico, álcool etílico, cafeína com pureza de 99%, catequina com pureza de 98%, cloreto de ferro hexahidratado, metanol grau HPLC, molibdato de sódio, quercetina, reagente de Folin-Ciocalteu, quercetina-3-rutinosídeo (rutina), adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Acetato de sódio anidro, ácido ascórbico, ácido clorídrico, cloreto de alumínio hexahidratado, fosfato de sódio monobásico, isobutanol foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Ácido acético, metanol foram adquiridos da Anidrol (São Paulo, Brasil). Ácido fórmico foi adquirido da Reagen (Paraná, Brasil) e o ferrocianeto de potássio foi adquirido da Merck (USA). Os outros reagentes foram comprados com grau analítico (P.A.). Água ultrapura Milli-Q® foi usada em todos os experimentos.

### 4.2 MATERIAL VEGETAL

Um total de  $n = 45$  amostras brasileiras de café provenientes de Minas Gerais (MG;  $n = 13$ ), São Paulo (SP;  $n = 11$ ), Paraná (PR;  $n = 8$ ), Espírito Santo (ES;  $n = 3$ ), Bahia (BA;  $n = 2$ ), e *blends*: PR/MG/SP ( $n = 1$ ), MG/SP ( $n = 6$ ), PR/ES/Roraima (RO) ( $n = 1$ ) foram estudados. Para avaliar os efeitos dos sistemas de cultivo foram utilizados  $n = 19$  orgânicas (ORG) e  $n = 26$  convencionais (CONV). As amostras ORG eram certificadas e todas as amostras tiveram o selo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Quase todas as amostras ( $n = 41$ ) pertenciam à espécie *Coffea arabica* e apenas  $n = 4$  pertenciam às misturas (*blends*) de *Coffea arabica/Coffea canephora* (a concentração de cada espécie não foi informada pelos produtores). As amostras possuem um certificado de origem geográfica ou sistema de cultivo emitido pela Associação Brasileira dos Produtores de Café. As amostras de grãos de café obtidas já estavam torradas ( $215 \pm 5$  °C/11 min) e foram moídas em um moinho analítico (QUIMIS-6298A21) para obter o tamanho de amostra de 60 Tyler



*mesh* e em seguida armazenadas em frascos de polietileno de baixa densidade a temperatura de 8 °C até o momento do preparo dos extratos.

#### 4.3 OBTENÇÃO DAS INFUSÕES

As infusões (processo de extração) foram realizadas em 85 °C por 10 min, sob agitação magnética, utilizando a proporção de água: café de 10:1 (v/m). Após extração, as infusões foram filtradas e centrifugadas a 6200 g por 5 min e o sobrenadante recolhido em microtubos tipo *ependorf* de 2 mL. Os extratos foram mantidos em congelador comercial (-20 °C) até as análises.

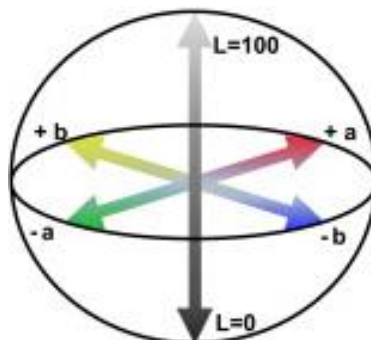
#### 4.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas realizadas no estudo foram os sólidos solúveis totais, pH, e análise de cor para todos os cafés brasileiros.

O pH foi medido utilizando pHmetro com eletrodo combinado (LABmeter, modelo PH2, China), previamente calibrado a 25 °C, ao passo que o teor de sólidos solúveis totais foi avaliado por refratometria por um refratômetro portátil (ATAGO, modelo N-12, Japão) e os resultados expressos em °Brix (AOAC, 2005).

Para a avaliação da cor instrumental, um colorímetro MiniScan® EZ 4500L (Hunter Lab, Reston, EUA) foi utilizado. Antes da análise das amostras, o colorímetro foi previamente calibrado de acordo com o fabricante. A cor foi expressa em parâmetros da escala desenvolvida pela *Commission Internationale de Eclairage* (CIE)  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . A coordenada  $L^*$  representa quão clara ou escura é a amostra, com valores entre 0 (totalmente preto) e 100 (totalmente branco) (LIMA et al., 2010). Já as escalas  $a^*$  e  $b^*$  indicam as direções que a cor pode assumir (coordenadas de cromaticidade), sendo que (+  $a^*$  = vermelho e -  $a^*$  = verde; +  $b^*$  = amarelo e - $b^*$  = azul) como mostra a Figura 12.

**Figura 12-** Escala de cor instrumental – CIE  $L^*a^*b^*$



**Fonte:** Adaptado de Korifi, (2013).

Além dos parâmetros desenvolvidos pela CIE ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ), foi realizado o cálculo do grau de diferenciação de tonalidade em comparação com uma cor cinza com a luminosidade, o croma ( $C^*$ ), Equação 4. O ângulo de tonalidade ( $h^*$ ) que define a diferença de uma cor com referência a uma cor cinzenta com a mesma luminosidade é calculada pela Equação 5.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}. \quad (4)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad (5)$$

## 4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

### 4.5.1 Composição fenólica

O conteúdo de compostos fenólicos totais (CFT) foi determinado em triplicata pelo método colorimétrico do azul da Prússia, como descrito por Margraf, Karnopp, Rosso e Granato (2015). Resumidamente, as amostras foram diluídas com água ultrapura em uma proporção de 1:150 (v/v) e uma alíquota (100  $\mu$ L) foi adicionada em uma microplaca de poliestireno de 96 poços de fundo plano com 100  $\mu$ L de 0,50 mmol/L de solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  diluída em HCl 0,01 mol/L. Depois de 5 min de repouso, a reação foi iniciada pela adição de 100  $\mu$ L de uma Solução de  $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  0,50 mmol/L. O aumento da absorbância foi monitorado a  $\lambda = 725 \text{ nm}$  após 15 min de reação, utilizando leitor de microplaca (Epoch, Biotek, EUA). Para fins de quantificação, o CFT foi estimado usando uma curva analítica com emprego de ácido

gálico (linearidade: 0-40 mg/L;  $r^2 = 0,979$ ) e os resultados foram expressos como mg de ácido gálico equivalente /L (mg GAE/L).

O teor total de flavonoides foi determinado em triplicata utilizando um método colorimétrico descrito por Zhishen, Mengcheng e Jianming (1999) e modificado por Herald, Gadgil e Tilley (2012). As amostras foram diluídas com água ultrapura numa proporção de 1: 20 (v/v). Logo após foram adicionados 100  $\mu$ L de água destilada e 10  $\mu$ L de  $\text{NaNO}_2$  a 0,725 mol/L e 25  $\mu$ L da amostra diluída em água em uma microplaca de poliestireno de 96 poços de fundo plano. Após 5 min, adicionou 25  $\mu$ L de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 100 g/L (0,414 mol/L) e deixou-se reagir por 5 min, quando 50  $\mu$ L de  $\text{NaOH}$  a 1 mol/L foram adicionados a microplaca. Após 5 min de reação, em agitação contínua e estabilização da cor, a absorbância foi lida em  $\lambda = 510$  nm contra o controle (água em substituição à amostra) usando um leitor de microplacas (Epoch, Biotek, EUA). O teor total de flavonoides foi estimado usando uma curva analítica empregando catequina (linearidade: 0 a 250 mg/L;  $r^2 = 0,998$ ) e os resultados foram expressos como mg de catequina equivalente /L (mg CTE/L).

O conteúdo de *orto*-difenólicos foi estimado pelo método colorimétrico proposto por Durán et al. (1991) com modificações para microplaca. Adicionou-se uma alíquota de 50  $\mu$ L do extrato diluído em água ultrapura (1:40 v/v) em 200  $\mu$ L de uma solução alcoólica de molibdato de sódio dihidratado (0,204 mol/L). A mistura foi agitada e permaneceu reagindo durante 25 min. A absorbância em  $\lambda = 370$  nm foi fixada em leitor de microplacas (Epoch, Biotek, EUA). O teor de *orto*-difenólicos presentes no extrato foi calculado a partir de uma curva analítica empregando ácido clorogênico (linearidade: 20 a 160 mg/L;  $r^2 = 0,971$ ). O experimento foi realizado em triplicata e os resultados expressos em mg de ácido clorogênico equivalente por litro (mg ACE/L).

O teor de flavonóis totais foi estimado de acordo com o método colorimétrico descrito por Yermakov et al. (1987) com modificações para microplaca. Para isso, alíquota de 80  $\mu$ L do extrato diluído em água ultrapura na proporção (1:20 v/v) foi colocada em microplaca, seguida de 80  $\mu$ L de uma solução etanólica de cloreto de alumínio hexahidratado (82,84 mmol/L) e de 120  $\mu$ L de acetato de sódio (0,6 mol/L). A microplaca foi agitada por 20 s, mantida em repouso por 2,5 h, em reação a temperatura ambiente, a absorbância foi monitorada em  $\lambda = 440$  nm por um leitor de microplaca e os resultados expressos como mg equivalentes de quercetina por litro (mg QE/L). A quantificação dos flavonóis totais presentes no extrato foi calculada a

partir de uma curva analítica de quercetina na faixa de concentração de 7 a 80 mg/L ( $r^2 = 0,998$ ). O experimento foi realizado em triplicata e os resultados expressos em mg de quercetina equivalente por litro (mg QE/L).

#### 4.5.2 Composição química dos compostos fenólicos individuais por CLAE

As amostras foram todas filtradas através de filtro de 0,22  $\mu\text{m}$  (Nylon Membranes, Supelco, Bellefonte, EUA). Posteriormente, a quantificação dos compostos fenólicos foi realizada utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência - CLAE (Shimadzu LC-20T, Japão), equipado com DAD (*diode detector array*) Modelo: SPD-M20A, fluorescência RF-20A, sistema de desgaseificação, auto-amostrador e forno com temperatura controlada. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna de fase reversa ( $\text{C}_{18}$ , 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno, tamanho de partícula 3,5  $\mu\text{m}$ ). Para a separação cromatográfica, foi utilizado modo de eluição em gradiente. A temperatura da coluna foi mantida a 40 °C, o volume de injeção da amostra foi de 10  $\mu\text{L}$ , com o fluxo de 1,5 mL/min. A fase móvel consistiu-se em água acidificada com 0,2% de ácido fórmico (fase móvel A) e acetonitrila acidificada com 0,2% de ácido fórmico (fase móvel B). O comprimento de onda utilizado foi de  $\lambda = 270$  nm para o monitoramento. O gradiente de eluição foi de 0 a 9 min 98% A, 9 a 10 min 80% A, 10 a 14 min 70% A, 14 a 17 min 10% A e 17 a 20 min 98% A. Os solventes foram utilizados todos em grau cromatográfico. A quantificação dos fenólicos individuais presentes no extrato foi calculada a partir de uma curva analítica (Tabela 8) e os compostos foram expressos em mg/L.

#### 4.5.3 Quantificação de cafeína por CLAE

A quantificação de cafeína foi realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE (YL9100, USA), equipamento com sistema de desgaseificação, forno com temperatura controlada e detector YL9120 UV/Vis. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna de fase reversa, coluna Phenomenex  $\text{C}_{18}$  (150  $\times$  4.60 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) com pré-coluna  $\text{C}_{18}$  (4.6  $\times$  10 mm). Para a separação cromatográfica foi utilizado modo de eluição isocrática. A temperatura da coluna foi mantida a 35 °C, o volume de injeção da amostra foi de 20  $\mu\text{L}$ , com o fluxo de 1,0 mL/min com pressão de aproximadamente a 1450 PSI. A fase móvel consistiu em

metanol (fase móvel B) e água ultrapura Milli-Q® (fase móvel A) em uma proporção de 22:78 v/v por um tempo total de 10 min. O comprimento de onda utilizado foi  $\lambda = 273\text{nm}$  para o monitoramento. Os espectros foram obtidos através do programa YL-Clarity. A quantificação da cafeína presentes no extrato foi calculada a partir de uma curva analítica (Tabela 8) e foi expressa em mg/L.

**Tabela 8-** Resumo das curvas analítica da análise de cromatografia para fenólicos e cafeína

Análise	Padrões	TR <sup>1</sup> (min)	CA <sup>2</sup>	CD <sup>3</sup> (R <sup>2</sup> )	L <sup>4</sup> (mg/L)
Teor de fenólicos individuais	Ác. protocatecuico	6,28	$y = 17905x - 22333$	0,995	0-36,1
	Ác. clorogênico	9,29	$y = 17200x - 9221,9$	0,993	0-30,6
	Ác. cafeico	10,05	$y = 39270x - 46994$	0,998	0-56,6
	Quercetina-3-rutinosídeo	13,27	$y = 30936x - 16373$	0,998	0-36,1
	Ác. ferúlico	14,43	$y = 16759x - 11581$	0,997	0-29,4
Teor de alcalóide	Cafeína	7,32	$y = 53,788x - 18,731$	0,996	1-34,8

**Nota:** <sup>1</sup> Tempo de retenção (TR); <sup>2</sup> Curva Analítica (CA); <sup>3</sup> Coeficiente de determinação (CD); <sup>4</sup> Linearidade (L).

**Fonte:** Autor.

#### 4.6 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

A capacidade antioxidante *in vitro* foi medida por meio de cinco ensaios diferentes (Poder antioxidante de redução do ferro, Ação antioxidante frente ao radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila, Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, Ensaio de inibição de peroxidação lipídica induzidos por  $\text{Fe}^{2+}$ , Capacidade de quelar o íon  $\text{Fe}^{2+}$ ).

O poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), de acordo com o método proposto por Benzie e Strain (1996), com modificações de Santos, Brizola e Granato (2017). Uma alíquota de 280  $\mu\text{L}$  do reagente de FRAP recém preparado e 20  $\mu\text{L}$  de amostra diluída (1:150 v/v) foram adicionados em uma microplaca de 96 poços com capacidade de 340  $\mu\text{L}$ , e após 30 min de reação, a absorbância foi fixada em  $\lambda = 593\text{nm}$ . O reagente FRAP foi preparado a partir de 2,5 mL da solução de TPTZ (10 mmol/L diluída com HCl a 40 mmol/L), com 2,5 mL  $\text{FeCl}_3$  (20 mmol/L) em 25 mL da solução tampão de acetato de sódio pH 3,6 (300 mmol/L). Uma curva analítica com diferentes concentrações de ácido ascórbico (linearidade: 15 a 120 mg/L;  $r^2 = 0,998$ ) foi plotada

para quantificar a capacidade de redução do ferro nos extratos selecionados. Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico equivalente por litro (mg AAE/L).

Ação antioxidante frente ao radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila – DPPH em meio tamponado em pH 6,0 usando uma solução de fosfato de sódio a 50 mmol/L proposto por Zheng et al. (2015). Para a realização desta análise, 40  $\mu$ L de amostra diluída (1:150 v/v) foram misturados com 260  $\mu$ L de um radical DPPH 0,10 mmol/L solução em uma microplaca de 96 poços e após 30 min a 25 °C a diminuição da absorbância foi monitorada em  $\lambda = 525$  nm contra um controle (tampão de fosfato de sódio e álcool etílico a 1:1 (v/v) e o efeito antioxidante foi calculado usando uma curva analítica plotada com diferentes concentrações uniformemente espaçadas de ácido ascórbico (linearidade: 0 a 15 mg/L;  $r^2 = 0,995$ ). Os resultados foram expressos como mg de ácido ascórbico equivalente de por litro de café (mg AAE/L).

Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu foi avaliada pelo método de Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999) com modificação para microplacas. Realizou-se, primeiramente, as diluições dos extratos com água ultrapura (1:30 v/v). Uma alíquota (25  $\mu$ L) do reagente Folin-Ciocalteu foi misturada com 200  $\mu$ L de água ultrapura e (25  $\mu$ L) de amostra de café diluída. Após 5 min, 25  $\mu$ L de uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 0,1 mol/L foi adicionada a mistura e a placa foi agitado por 20 s. Após 60 min de reação, a absorbância lida em  $\lambda = 725$  nm por meio de um leitor de microplacas (Synergy-BIOTEK, Winooski, EUA). Uma curva analítica com ácido gálico (linearidade: 20 a 140 mg/L;  $R^2 = 0,992$ ) foi preparada para a quantificação da capacidade redutora das amostras. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em mg de ácido gálico equivalente por litro (mg GAE/L).

O ensaio de inibição de peroxidação lipídica induzidos por  $\text{Fe}^{2+}$  proposta por Daker et al. (2008). Resumidamente, gema de ovo de galinha foi emulsionada com tampão de fosfato de sódio 0,10 mol/L a pH 7,4 a uma concentração de 25 g/L. Uma alíquota (500  $\mu$ L) de homogeneizado de gema de ovo tamponado foi misturado com 50  $\mu$ L de amostra de café diluída (1:2 v/v) e 50  $\mu$ L de uma solução 4 mmol/L de  $\text{FeSO}_4$  para induzir a peroxidação lipídica a 37 °C/45 min em banho maria. Após, 500  $\mu$ L de uma solução de ácido acético a 20% (v/v) (pH 3,5) e 1 mL de uma solução de TBA (ácido tiobarbitúrico) na concentração de 46 mmol/L foram adicionados nos tubos. Os tubos de reação foram mantidos a 95 °C durante 30 min em banho de água. Após

arrefecimento em banho de gelo, os tubos foram centrifugados durante 10 min em 12.000 *g* a 30 °C, o sobrenadante de cada tubo foi colocado em microplacas e a absorbância lida em  $\lambda = 532$  nm. O controle foi composto de homogeneizado de gema de ovo tamponado (500  $\mu$ L), solução de FeSO<sub>4</sub> (50  $\mu$ L) e água ultrapura (50  $\mu$ L) para produzir a oxidação máxima dos lipídios do ovo. A inibição da peroxidação lipídica foi calculada de acordo com a Equação 6.

$$(\% \text{ de inibição}) = [(A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}) / A_{\text{controle}}] \times 100. \quad (6)$$

A capacidade de quelar o íon Fe<sup>2+</sup> foi avaliada pelo método colorimétrico proposto por Carter (1971), com modificações propostas por Santos, Brizola e Granato (2017). Primeiramente, as amostras de café foram diluídas com água ultrapura (1:30 v/v) e as alíquotas de amostra (50  $\mu$ L) foram colocadas em microplacas de 96 poços em triplicatas. Em seguida, 160  $\mu$ L de água ultrapura e 20  $\mu$ L de solução a 0,30 mmol/L de FeSO<sub>4</sub> foram adicionados em cada poço seguido pela adição de 30  $\mu$ L de solução de ferrozina a 0,80 mmol/L após 5 min de reação, totalizando 260  $\mu$ L em cada poço. Após 15 min de reação a absorbância foi lida em  $\lambda = 562$  nm. Água ultrapura (50  $\mu$ L) foi usada como controle, substituindo a solução de ferrozina corrigindo a cor desigual das soluções das amostras. A porcentagem de formação do complexo Fe<sup>2+</sup>-ferrozina foi calculada com a Equação 7:

$$[(Abs_{\text{absorbância da amostra}} - A_{\text{solução sem ferrozina}}) / A_{\text{controle}}] \times 100 \quad (7)$$

Uma curva analítica foi usada para estimar a capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> empregando ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico (EDTA-Na<sub>2</sub>), (linearidade: 6,25–100 mg equivalentes de EDTA/L; R<sup>2</sup> = 0,994) e os resultados foram expressos em mg de equivalentes de EDTA por litro de café (mg EDTAE/L).

#### 4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados são apresentados como médias  $\pm$  desvio padrão (*n* = 3), com exceção dos dados de sólidos solúveis totais e cor instrumental. Para verificação da normalidade, o teste de Shapiro-Wilk foi utilizado, sendo que a homocedasticidade foi avaliada pelo teste-*F* (2 amostras) ou teste de Levene ( $\geq$  3 amostras). Análise de variâncias (ANOVA) unifatorial foi usada em conjunto com o teste de Fisher para verificar as diferenças entre as origens geográficas (SP, PR, MG, ES e *blends*) para

os valores homocedásticos e o teste de Welch em conjunto com o teste de Kuskal Wallis para os valores não homocedásticos. O teste *t*-Student foi aplicado para analisar diferenças nos sistemas de cultivo (ORG e CONV) e nas espécies de café (*Coffea arabica* e *Coffea canephora*) para os valores homocedásticos e o teste Mann-Whitney para os valores não homocedásticos. Para a interpretação dos resultados,  $\alpha < 0,05$  foi utilizado para rejeitar a hipótese nula. A análise de correlação baseada no coeficiente de correlação de Pearson (valor- *r*) foi realizada para medir o grau de associação entre as variáveis pareadas, sendo que foi adotado  $\alpha < 0,05$  para verificar a significância (*p*-valor).

#### 4.7.1 Análise Exploratória

A análise por componentes principais (PCA) foi usada para observar o conjunto de dados em uma escala dimensional menor e ver o agrupamento de amostras de acordo com os fatores. Para este propósito, uma matriz de dados contendo  $n = 45$  amostras foi inserida em linhas e  $n = 22$  variáveis foram inseridas em colunas e os dados foram escalonados automaticamente para a variância unitária antes da PCA. Gráficos de escores (*score plots*) juntamente com os gráficos de carga (*loadings*) foram gerados para os dois primeiros componentes principais com o objetivo de revelar as variáveis que mais influenciam o agrupamento das amostras (Granato et al., 2018b). O software Statistica v. 13.3 (Statsoft TIBCO software LTD, EUA) foi usado na análise estatística.

#### 4.7.2 Classificação de cafés

Para fins de classificação, foi utilizado o método discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Os dados foram apresentados baseados em escalonamento automático. Os fatores (sistemas de cultivo - orgânico e convencional; origem botânica – *Coffea arabica* e *blends*; e origem geográfica – PR, SP, MG, *blends*) foram inseridos em linhas e as respostas (composição química, propriedades físico-químicas) foram colocados nas colunas. Os dados foram submetidos à PLS-DA e separados da seguinte forma: 70% das amostras foram usadas para a geração dos modelos de classificação e 30% das amostras foram usadas para a validação externa. Para a validação externa, o algoritmo de Kennard-Stone foi usado para produzir uma rede uniformemente distribuída de pontos selecionados sobre o conjunto de dados



(Kennard e Stone, 1969). Como resultado, as amostras foram projetadas em um gráfico bidimensional de variáveis canônicas e o percentual de classificação correta para cada fator foi calculado (MARGRAF et al., 2016). O pacote estatístico Chemoface v. 1.6 (UFLA, Brasil) foi usado na análise.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 EFEITO DA ORIGEM GEOGRÁFICA

#### 5.1.1 Resultado descritivo da origem geográfica

- Composição fenólica (Classes fenólicas)

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) quantificados para compostos fenólicos totais (CFT), flavonóis, flavonoides, e *orto*-difenólicos analisados nos extratos de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9-** Composição fenólica de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

(continua)

Amostras	OG <sup>1</sup>	Classes fenólicas			
		CFT <sup>2</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg QE/L)	Flavonoides (mg CTE/L)	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)
1	PR	2043 ± 81	451 ± 28	2562 ± 6	2363 ± 129
3	PR	2166±28	489 ± 11	1650 ± 118	1662 ± 158
5	PR	2196 ± 24	706 ± 16	2040 ± 76	2257 ± 76
21	PR	2449 ± 48	544 ± 8	1974 ± 85	1355 ± 73
23	PR	3740 ± 90	495 ± 25	3247 ± 291	4033 ± 45
24	PR	4073 ± 112	527 ± 10	2942 ± 111	3350 ± 141
26	PR	3358 ± 26	551 ± 30	2377 ± 25	2879 ± 49
27	PR	4683 ± 37	480 ± 13	3776 ± 154	4647 ± 199
<b><math>\mu \pm s</math></b>		<b>3089 ± 1011</b>	<b>530 ± 79</b>	<b>2571 ± 714</b>	<b>2818 ± 1141</b>
4	SP	2298 ± 29	739 ± 11	3062 ± 101	3133 ± 100
11	SP	2290 ± 28	574 ± 16	2969 ± 135	3295 ± 102
13	SP	2152 ± 47	603 ± 44	2400 ± 205	2299 ± 41
28	SP	3198 ± 160	435 ± 23	3323 ± 288	3255 ± 86
29	SP	3326 ± 69	411 ± 23	3389 ± 183	4356 ± 325
30	SP	3422 ± 52	408 ± 11	3042 ± 295	3625 ± 192
31	SP	3473 ± 32	392 ± 22	3303 ± 307	3471 ± 217
32	SP	3979 ± 130	508 ± 16	2890 ± 186	3041 ± 32
33	SP	3040 ± 90	481 ± 4	3395 ± 139	3848 ± 200
34	SP	3245 ± 103	469 ± 8	3085 ± 105	3496 ± 233
44	SP	4030 ± 71	624 ± 12	3336 ± 199	4000 ± 148
<b><math>\mu \pm s</math></b>		<b>3132 ± 645</b>	<b>513 ± 110</b>	<b>3109 ± 295</b>	<b>3438 ± 545</b>
2	<i>Bs</i>	2214±77	544 ± 17	2814 ± 92	3166 ± 119
6	<i>Bs</i>	2184 ± 29	555 ± 34	2916 ± 281	2771 ± 92
7	<i>Bs</i>	2250 ± 40	663 ± 9	3399 ± 70	3098 ± 146

**Tabela 9-** Composição fenólica de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

(conclusão)

Amostras	OG <sup>1</sup>	Classes fenólicas			
		CFT <sup>2</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg QE/L)	Flavonoides (mg CTE/L)	orto-Difenólicos (mg ACE/L)
9	Bs	2243±40	534 ± 37	2678 ± 189	3547 ± 68
10	Bs	2243 ± 40	534 ± 37	2678 ± 189	3547 ± 68
12	Bs	2253 ± 17	490 ± 31	3349 ± 327	3428 ± 192
15	Bs	2351 ± 9	626 ± 53	2437 ± 142	2247 ± 134
45	Bs	3708 ± 102	581 ± 14	2685 ± 279	2597 ± 62
<b>μ ± s</b>		<b>2433 ± 528</b>	<b>569 ± 54</b>	<b>2966 ± 384</b>	<b>3129 ± 604</b>
16	ES	2220 ± 26	467 ± 31	2460 ± 193	2820 ± 123
42	ES	3616 ± 138	483 ± 6	2979 ± 214	3727 ± 182
43	ES	3452 ± 70	508 ± 21	2341 ± 131	2866 ± 174
<b>μ ± s</b>		<b>3096 ± 763</b>	<b>486 ± 20</b>	<b>2593 ± 339</b>	<b>3138 ± 511</b>
8	MG	2331±4	652 ± 36	2982 ± 70	3554 ± 48
17	MG	2198 ± 63	537 ± 27	3181 ± 179	3177 ± 107
18	MG	2306 ± 50	520 ± 22	2757 ± 130	3208 ± 152
19	MG	2306 ± 44	685 ± 64	2486 ± 92	2587 ± 60
20	MG	2298 ± 19	553 ± 17	2711 ± 137	2717 ± 52
22	MG	3188 ± 66	614 ± 53	2556 ± 206	2954 ± 184
35	MG	3567 ± 36	440 ± 8	3230 ± 124	3531 ± 317
36	MG	3013 ± 119	437 ± 10	2853 ± 269	3575 ± 41
37	MG	3164 ± 35	426 ± 6	3081 ± 192	3610 ± 280
38	MG	3281 ± 59	388 ± 8	2870 ± 141	3675 ± 127
39	MG	3683 ± 46	398 ± 10	3696 ± 261	4853 ± 40
40	MG	3742 ± 147	536 ± 20	3240 ± 175	3386 ± 88
41	MG	3147 ± 13	373 ± 3	2860 ± 175	3884 ± 293
<b>μ ± s</b>		<b>2940 ± 577</b>	<b>504 ± 103</b>	<b>2962 ± 326</b>	<b>3439 ± 572</b>
14	BA	2237 ± 52	593 ± 3	2661 ± 114	2881 ± 105
25	BA	2946 ± 122	523 ± 20	3181 ± 143	3898 ± 265
<b>μ ± s</b>		<b>2592 ± 502</b>	<b>558 ± 49</b>	<b>2921 ± 368</b>	<b>3390 ± 719</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Origem geográfica (OG); <sup>2</sup> Compostos fenólicos totais (CFT) expressos em mg de ácido gálico equivalente por litro; Flavonóis expresso em mg de quercetina equivalente por litro; Flavonoides expresso em mg de catequina equivalente por litro; orto-difenólicos expresso em mg de ácido clorogênico equivalente por litro; blends (Bs).

Os extratos de origem do São Paulo (SP) quantificados para análise de compostos fenólicos totais foram os que apresentaram a maior média (3132 mg GAE/L) quando comparada as demais origens, variando de 2152 a 4030 mg GAE/L. As classes de *blends* apresentaram a menor média quantificada para compostos fenólicos, com valor de 2433 mg GAE/L e variação de 2184 a 3708 mg GAE/L para esse atributo. Em estudo desenvolvido por Morais et al. (2008) relacionado a avaliação de compostos bioativos e atividade antioxidante de café, os autores utilizaram amostras de café cultivados no Espírito Santo que mostraram valores superiores aos do presente estudo,  $6371 \pm 169$  a  $8921 \pm 92$  mg GAE/L, mostrando que os compostos fenólicos podem variar na mesma origem geográfica.

De acordo com Kome e Vojvodić (2014), a origem geográfica com todos os atributos ambientais da área de cultivo, são fatores que se correlacionam positivamente e negativamente com as mudanças na composição fenólica e antioxidante do café. Desta forma pode-se observar que para o método de flavonoides totais, a origem de São Paulo (SP) destacou-se apresentando média de 3109 mg CTE/L variando de 2400 a 3395 mg CTE/L, valores superiores quando comparados com as demais origens.

Com aplicação do mesmo método, flavonoides, para o café de origem do Paraná (PR) apresentou o menor valor médio (2571 mg CTE/L com o intervalo de 1650 a 3776 mg CTE/L) entre os cafés das demais origens geográficas estudadas. Niseteo et al. (2012) obtiveram valores próximos de flavonoides para café filtrado com média de 1633 mg GAE/L no estudo sobre diferentes técnicas de preparo de café para análise de compostos bioativos. Os flavonoides são um grupo amplamente distribuídos de fitoquímicos com núcleo de benzo-pirona descritos e categorizados em flavonóis, flavonas, flavanonas, isoflavonas, antocianinas (PATEL, SINGH e PATEL, 2014; GRANATO et al., 2016).

Das diversas categorias dos flavonoides, os flavonóis foram estimados de acordo com as quantidades nos extratos de café de diferentes origens geográficas neste trabalho, e constatou-se que na classe dos *blends* apresentaram as maiores médias (569 mg QE/L) variando entre 490 a 663 mg QE/L quando comparada as demais origens geográficas, enquanto a menor média quantificada entre os extratos apresentaram-se na origem do Espírito Santo (ES) com média de 486 mg QE/L intervalo com 467 a 508 mg QE/L. Segundo Lee, Mcgeer e Mcgeer (2016) o grupo dos flavonóis presentes no café são de grande importância contra doenças

neurodegenerativas, como a doença de Parkinson e a doença de Alzheimer, destacando o composto quercetina por ser o principal componente neuroprotetor na bebida. Quanto aos maiores valores quantificados para a análise espectrofotométrica para o método de *orto*-difenólicos foram observados para as origens de Minas Gerais (MG) com 3439 mg ACE/L variando de 2587 a 4853 mg ACE/L e São Paulo (SP) com 3439 mg ACE/L variando 2299 a 4356 mg ACE/L, quanto a menor média quantificada (2818 mg CAE/L) foi apresentada na origem do Paraná (PR) entre 1355 a 4647 mg ACE/L.

- Composição química dos compostos fenólicos e cafeína por CLAE

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) quantificados pela análise cromatográfica na identificação dos compostos fenólicos individuais (ácido protocatecuico, ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido feruico, quercetina-3-rutinosídeo) e cafeína para os extratos aquosos de origens geográficas de cafés brasileiros estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10-** Compostos individuais de cafés de origens geográficas produzidos no Brasil

(continua)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
2	Bs	191,9 ± 0,1	912,8 ± 0,1	110,8 ± 0,4	338,3 ± 0,2	121,4 ± 0,5	1124 ± 92,7
6	Bs	197,4 ± 0,2	809,8 ± 0,1	108,9 ± 0,4	443,9 ± 0,2	163,8 ± 1,2	1604 ± 3,3
7	Bs	152,1 ± 2,3	628,9 ± 0,2	98,9 ± 0,4	495,3 ± 0,3	69,3 ± 1,2	1429 ± 38,4
9	Bs	164,4 ± 0,1	1142 ± 0,1	104,0 ± 0,4	547,4 ± 0,3	73,8 ± 0,7	1810 ± 57,1
10	Bs	208,5 ± 0,0	1308 ± 0,0	112,6 ± 0,4	338,3 ± 0,2	67,0 ± 0,2	1342 ± 61,0
12	Bs	179,5 ± 0,1	1238 ± 0,1	121,8 ± 0,3	444,9 ± 0,2	72,5 ± 0,7	1243 ± 85,6
15	Bs	154,1 ± 0,0	456,4 ± 0,3	90,6 ± 0,4	561,2 ± 0,3	70,9 ± 0,9	1371 ± 66,2
45	Bs	88,0 ± 0,3	502,5 ± 0,1	64,7 ± 0,5	523,3 ± 0,3	133,2 ± 5,1	1529 ± 85,2
<b><math>\mu \pm s</math></b>		<b>167,0 ± 37,9</b>	<b>874,8 ± 331,8</b>	<b>101,5 ± 17,6</b>	<b>461,6 ± 87,2</b>	<b>96,5 ± 37,5</b>	<b>1431 ± 215,0</b>
16	ES	171,6 ± 1,5	946,4 ± 0,1	101,5 ± 0,4	361,6 ± 0,2	59,2 ± 1,1	1108 ± 6,4
42	ES	138,7 ± 0,2	1292 ± 0,1	61,7 ± 0,6	307,0 ± 0,2	150,4 ± 5,3	1314 ± 20,4
43	ES	318,5 ± 0,5	789,0 ± 0,1	84,3 ± 0,4	373,1 ± 0,2	93,5 ± 4,4	1226 ± 33,1
<b><math>\mu \pm s</math></b>		<b>209,6 ± 95,8</b>	<b>1009 ± 257,1</b>	<b>82,5 ± 20,0</b>	<b>347,2 ± 35,4</b>	<b>101,0 ± 46,0</b>	<b>1216 ± 103,1</b>
8	MG	215,8 ± 0,7	1210 ± 0,1	108,0 ± 0,4	424,6 ± 0,2	71,3 ± 3,6	1323 ± 13,2
17	MG	168,1 ± 0,2	991,2 ± 0,1	92,1 ± 0,4	480,8 ± 0,1	67,9 ± 3,5	1426 ± 19,9

**Tabela 10-** Compostos individuais de cafés de origens geográficas produzidos no Brasil

(continuação)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
18	MG	172,0 ± 0,0	1126 ± 0,1	65,0 ± 0,6	385,5 ± 0,2	66,5 ± 3,4	1450 ± 68,2
19	MG	91,9 ± 0,2	532,6 ± 0,3	74,9 ± 0,5	417,9 ± 0,2	49,5 ± 2,2	1292 ± 13,5
20	MG	94,4 ± 0,1	622,8 ± 0,1	79,8 ± 0,5	398,9 ± 0,2	50,7 ± 2,3	1338 ± 11,8
22	MG	66,3 ± 0,8	904,3 ± 0,1	62,7 ± 0,6	287,0 ± 0,2	114,2 ± 4,8	1350 ± 72,2
35	MG	149,6 ± 0,2	1415 ± 0,1	61,6 ± 0,6	362,6 ± 0,2	64,8 ± 3,3	1193,4 ± 68,5
36	MG	152,6 ± 0,2	1340 ± 0,1	95,4 ± 0,4	401,0 ± 0,2	177,7 ± 5,5	1312 ± 63,6
37	MG	136,9 ± 0,4	1103 ± 0,1	90,6 ± 0,4	489,9 ± 0,3	123,6 ± 4,9	1359 ± 45,8
38	MG	128,9 ± 0,2	1372 ± 0,1	62,1 ± 0,6	350,2 ± 0,2	159,6 ± 5,8	1393 ± 44,0
39	MG	150,4 ± 0,1	1854 ± 0,0	62,6 ± 0,6	408,9 ± 0,2	199,7 ± 5,7	1403 ± 60,8
40	MG	225,8 ± 0,1	1190 ± 0,1	61,6 ± 0,6	113,7 ± 0,0	111,2 ± 4,8	1599 ± 104,8
41	MG	154,0 ± 0,3	1362 ± 0,0	84,8 ± 0,5	295,0 ± 0,2	135,7 ± 5,1	98,6 ± 6,1
<b>μ ± s</b>		<b>146,7 ± 45,5</b>	<b>1156 ± 347,4</b>	<b>77,0 ± 15,9</b>	<b>370,5 ± 97,5</b>	<b>107,1 ± 50,2</b>	<b>1272 ± 365,1</b>
1	PR	152,3 ± 0,2	688,5 ± 0,2	108,9 ± 0,4	332,8 ± 0,2	108,1 ± 0,7	1074 ± 77,9
3	PR	183,8 ± 0,1	385,0 ± 0,4	95,4 ± 0,4	376,6 ± 0,2	59,8 ± 0,6	876,3 ± 21,7
5	PR	173,2 ± 0,2	515,1 ± 0,3	96,1 ± 0,4	395,7 ± 0,2	64,4 ± 1,6	1154 ± 51,0
21	PR	134,1 ± 5,1	215,7 ± 0,6	85,8 ± 0,4	600,7 ± 0,3	59,7 ± 3,0	1010 ± 10,0
23	PR	143,6 ± 0,2	1608 ± 0,1	62,4 ± 0,6	304,9 ± 0,2	155,3 ± 5,3	1264 ± 8,6
24	PR	140,9 ± 0,1	1121 ± 0,7	88,4 ± 0,4	361,6 ± 0,2	65,4 ± 3,3	1368 ± 21,7
26	PR	146,8 ± 0,3	813,7 ± 0,1	92,7 ± 0,4	448,7 ± 0,2	169,1 ± 5,5	1344 ± 93,0
27	PR	139,0 ± 0,0	1861 ± 0,1	62,8 ± 0,6	227,4 ± 0,1	163,1 ± 5,4	1227 ± 70,3
<b>μ ± s</b>		<b>151,7 ± 17,6</b>	<b>901,0 ± 586,4</b>	<b>86,6 ± 16,3</b>	<b>381,0 ± 10,2</b>	<b>105,6 ± 49,8</b>	<b>1165 ± 170,1</b>
4	SP	204,0 ± 0,3	1047 ± 0,1	102,5 ± 0,4	266,4 ± 0,2	68,2 ± 0,3	1184 ± 32,5
11	SP	164,7 ± 2,9	945,8 ± 0,1	101,1 ± 0,4	421,5 ± 0,2	73,2 ± 3,7	1200 ± 42,3
13	SP	162,5 ± 0,1	453,1 ± 0,3	92,8 ± 0,4	467,1 ± 0,3	109,6 ± 0,8	1178 ± 28,5
28	SP	152,5 ± 0,3	1249 ± 0,1	64,8 ± 0,6	308,5 ± 0,2	57,5 ± 2,9	1373 ± 60,6
29	SP	142,2 ± 0,1	1475 ± 0,1	62,1 ± 0,6	327,9 ± 0,3	161,7 ± 5,4	1534 ± 79,2
30	SP	155,6 ± 0,1	1379 ± 0,1	61,5 ± 0,6	288,7 ± 0,1	139,2 ± 0,3	1124 ± 83,8
31	SP	147,1 ± 0,3	1337 ± 0,1	61,3 ± 0,1	289,0 ± 0,2	140,1 ± 0,2	1162 ± 70,1
32	SP	94,6 ± 0,1	940,7 ± 0,1	84,0 ± 0,5	336,3 ± 0,2	156,7 ± 0,2	1139 ± 7,7
33	SP	144,4 ± 0,4	1449 ± 0,0	61,6 ± 0,6	303,1 ± 0,2	147,8 ± 5,2	1251 ± 55,4
34	SP	141,2 ± 0,1	1150 ± 0,1	64,1 ± 0,6	314,6 ± 0,2	142,6 ± 5,2	1186 ± 41,7
44	SP	130,6 ± 0,3	1064 ± 0,1	90,3 ± 0,4	498,0 ± 0,2	169,5 ± 5,5	1627 ± 51,0
<b>μ ± s</b>		<b>149,0 ± 26,3</b>	<b>1135 ± 296,4</b>	<b>76,9 ± 17,2</b>	<b>347,4 ± 78,1</b>	<b>124,2 ± 40,4</b>	<b>1269 ± 169,1</b>

**Tabela 10-** Compostos individuais de cafés de origens geográficas produzidos no Brasil

(conclusão)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
14	BA	189,8 ± 0,4	814,5 ± 0,1	104,1 ± 0,4	407,0 ± 0,9	65,8 ± 0,6	1308 ± 44,4
25	BA	145,6 ± 0,1	1227 ± 0,1	91,4 ± 0,4	364,3 ± 0,2	155,6 ± 5,4	1178 ± 55,7
<b>μ ± s</b>		<b>167,7 ± 31,3</b>	<b>1020 ± 291,9</b>	<b>97,9 ± 17,2</b>	<b>385,6 ± 30,2</b>	<b>110,7 ± 63,5</b>	<b>1243 ± 91,9</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Origem geográfica (OG); <sup>3</sup> Ácido protocatecuico (PCA); <sup>4</sup> Ácido clorogênico (CQA); <sup>5</sup> Ácido cafeíco (CA); <sup>6</sup> Ácido ferúlico (FA); *blends* (Bs).

Os dados apresentados na Tabela 10 mostram que os extratos aquosos de origens geográficas brasileiras (MG, SP, ES, PR e *blends*) com os maiores valores médios quantificados para os compostos individuais (ácido protocatecuico, ácido clorogênico, ácido cafeíco, ácido ferúlico, quercetina-3-rutinosídeo e cafeína) apresentaram-se em grande maioria nos extratos de origens geográficas mistas, ou seja, os *blends*.

Os compostos de destaque foram ácido cafeíco, ácido ferúlico e a cafeína, correspondendo a 50% dos compostos analisados por cromatografia líquida nesse estudo, os quais apresentaram os maiores valores médios nos extratos de origem geográfica dos *blends*, desta forma o ácido cafeíco apresentou média de quantificação de 101,5 mg/L, que variou de 64,7 a 121,8 mg/L no extrato. Já o ácido ferúlico apresentou média de 461,6 mg/L que variou de 383,3 a 561,2 mg/L e cafeína foi quantificado valor médio de 1431 mg/L com variação de 1124 a 1810 mg/L para esse extrato. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por Belguidoum et al. (2014) em seu estudo no qual determinaram quantitativamente compostos fenólicos e cafeína por cromatografia líquida de alta eficiência em cafés de marcas diferentes na região da Argélia (ácido cafeíco  $\mu = 167,0$  mg/100 g, ácido ferúlico  $\mu = 107,0$  mg/100 g e, cafeína  $\mu = 1700,0$  mg/100 g).

Em relação aos compostos ácido clorogênico, ácido protocatecuico e a quercetina-3-rutinosídeo, por sua vez, as maiores médias quantificadas apresentaram em diferentes extratos analisados das origens geográficas. Pode-se verificar que o composto identificado e quantificado ácido clorogênico apresentou valores que variaram de 874,8 a 1156 mg/L entre as origens, sendo a origem geográfica brasileira de Minas Gerais (MG) a que apresentou a maior quantificação para esse composto com média de 1156 mg/L. Os valores médios são distantes quando comparado com

o estudo de Belguidoum et al. (2014), em que conseguiram quantificar médias superiores para ácido clorogênico em cafés verdes e torrados em diferentes marcas de café na região da Argélia (1500 mg/100 g para café torrado e 2825 mg/100 g para café verde).

O ácido protocatecuico apresentou média de 209,6 mg/L tendo valores variando de 138,7 a 318,5 mg/L sendo esses valores apresentados nos extratos provenientes da origem geográfica brasileira do Espírito Santo (ES). Enquanto para o composto quercetina-3-rutinosídeo, suas médias apresentadas entre as origens geográficas variaram de 96,5 a 124,2 mg/L dando destaque para a origem geográfica brasileira de São Paulo (SP) que apresentou a maior média para esse composto. Moreira et al. (2017) encontraram valores médios superiores (2928 mg/100 g) para ácido protocatecuico, quando analisaram extratos aquosos de cafés torrados em diferentes origens geográficas de Honduras.

- Atividade antioxidante *in vitro* de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

Os dados referentes as atividades antioxidantes *in vitro* (DPPH, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, FRAP, e inibição da peroxidação lipídica) de extratos aquosos de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil apresentam-se na Tabela 11, com os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) para cada origem.

**Tabela 11-** Atividade antioxidante *in vitro* de cafés de origens geográfica produzidos no Brasil

(continua)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Atividade antioxidante				
		DPPH <sup>3</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>4</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>5</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>6</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>7</sup> (%)
1	PR	1490 ± 49	1307 ± 136	3748 ± 197	4179 ± 196	0
3	PR	1675 ± 73	833 ± 200	3812 ± 223	4503 ± 154	20,9 ± 0,9
5	PR	1757 ± 34	1642 ± 118	3969 ± 140	5643 ± 50	12,4 ± 0,9
21	PR	1720 ± 73	2552 ± 180	3240 ± 139	4641 ± 208	17,6 ± 0,3
23	PR	2171 ± 96	4848 ± 90	4826 ± 107	6516 ± 39	5,7 ± 0,1
24	PR	2257 ± 37	5209 ± 78	4073 ± 249	7174 ± 170	6,7 ± 1,0
26	PR	2156 ± 106	3422 ± 187	4366 ± 80	6132 ± 182	10,8 ± 0,8



**Tabela 11-** Atividade antioxidante in vitro de cafés de origens geográfica produzidos no Brasil

(continuação)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Atividade antioxidante				
		DPPH <sup>3</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>4</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>5</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>6</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>7</sup> (%)
27	PR	2813 ± 175	7025 ± 94	5002 ± 98	9591 ± 400	5,9 ± 0,6
<b>μ ± s</b>		<b>1848 ± 379</b>	<b>3354 ± 2179</b>	<b>4130 ± 580</b>	<b>6047 ± 1776</b>	<b>10,0 ± 6,9</b>
4	SP	2293 ± 64	1817 ± 102	5083 ± 364	7579 ± 142	17,3 ± 0,5
11	SP	1894 ± 214	1772 ± 47	4432 ± 127	5614 ± 191	13,0 ± 1,5
13	SP	1753 ± 114	1322 ± 238	3665 ± 280	4597 ± 191	17,3 ± 1,0
28	SP	2813 ± 175	3618 ± 316	4269 ± 240	5760 ± 147	16,9 ± 0,4
29	SP	2530 ± 40	3835 ± 95	4073 ± 28	5970 ± 184	6,5 ± 0,6
30	SP	2205 ± 78	4578 ± 238	4022 ± 206	6281 ± 349	7,2 ± 0,6
31	SP	1886 ± 169	4113 ± 138	3672 ± 202	6524 ± 106	12,9 ± 0,5
32	SP	2167 ± 137	4488 ± 468	4489 ± 387	7449 ± 288	16,8 ± 0,3
33	SP	1679 ± 7	2890 ± 223	4308 ± 49	5469 ± 127	15,7 ± 1,4
34	SP	2018 ± 128	3182 ± 413	4728 ± 73	5982 ± 156	18,5 ± 1,6
44	SP	2111 ± 85	3467 ± 364	4914 ± 373	7368 ± 160	16,3 ± 1,3
<b>μ ± s</b>		<b>1963 ± 163</b>	<b>3189 ± 1123</b>	<b>4332 ± 463</b>	<b>6236 ± 931</b>	<b>14,4 ± 4,1</b>
2	<i>Blends</i>	1865 ± 87	1689 ± 129	4511 ± 98	5614 ± 146	15,2 ± 0,9
6	<i>Blends</i>	1788 ± 111	1055 ± 89	4721 ± 290	5356 ± 99	15,2 ± 0,6
7	<i>Blends</i>	1806 ± 278	1595 ± 73	4276 ± 282	5151 ± 84	5,9 ± 0,2
9	<i>Blends</i>	1973 ± 256	1707 ± 45	4296 ± 385	5606 ± 199	4,8 ± 0,5
10	<i>Blends</i>	1871 ± 89	1298 ± 205	4403 ± 49	5631 ± 353	6,3 ± 0,7
12	<i>Blends</i>	1941 ± 181	1784 ± 31	3775 ± 93	4995 ± 308	17,3 ± 1,0
15	<i>Blends</i>	1816 ± 91	1002 ± 144	3773 ± 330	5389 ± 109	11,5 ± 0,5
45	<i>Blends</i>	2245 ± 115	2357 ± 341	4261 ± 126	6560 ± 116	22,8 ± 1,3
<b>μ ± s</b>		<b>1851 ± 78</b>	<b>1561 ± 441</b>	<b>4252 ± 332</b>	<b>5538 ± 473</b>	<b>12,4 ± 6,4</b>
16	ES	1806 ± 62	1698 ± 67	4054 ± 254	4806 ± 31	18,3 ± 0,9
42	ES	1781 ± 146	3047 ± 119	4244 ± 233	5942 ± 85	8,8 ± 0,5
43	ES	1643 ± 56	3317 ± 369	3958 ± 26	5962 ± 42	26,4 ± 1,2
<b>μ ± s</b>		<b>1831 ± 58</b>	<b>2687 ± 867</b>	<b>4085 ± 146</b>	<b>5570 ± 661</b>	<b>17,8 ± 8,8</b>
8	MG	2120 ± 125	1023 ± 69	4914 ± 208	6225 ± 163	10,4 ± 0,5
17	MG	1835 ± 227	1615 ± 107	4271 ± 313	5241 ± 169	13,9 ± 1,0
18	MG	1728 ± 126	1758 ± 14	4090 ± 320	5487 ± 169	12,0 ± 0,9
19	MG	1757 ± 89	1589 ± 78	4596 ± 124	5430 ± 223	11,8 ± 0,5
20	MG	1743 ± 163	1778 ± 80	4000 ± 277	4843 ± 195	14,6 ± 1,0
22	MG	1972 ± 78	3452 ± 45	4357 ± 161	5934 ± 310	10,9 ± 1,2
35	MG	1929 ± 158	3257 ± 361	5000 ± 104	6370 ± 241	21,3 ± 1,1

**Tabela 11-** Atividade antioxidante *in vitro* de cafés de origens geográfica produzidos no Brasil

(conclusão)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Atividade antioxidante				
		DPPH <sup>3</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>4</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>5</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>6</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>7</sup> (%)
36	MG	2558 ± 143	4263 ± 781	3958 ± 230	5404 ± 144	19,2 ± 0,9
37	MG	2134 ± 52	3678 ± 325	4066 ± 398	5776 ± 140	14,1 ± 0,5
38	MG	1978 ± 13	4458 ± 526	4418 ± 136	5901 ± 205	9,4 ± 0,5
39	MG	1494 ± 20	3768 ± 234	4494 ± 316	6928 ± 328	10,1 ± 0,9
40	MG	2625 ± 156	3693 ± 364	4689 ± 187	6580 ± 122	11,4 ± 1,2
41	MG	2279 ± 184	2389 ± 227	3845 ± 213	5214 ± 84	14,4 ± 0,9
<b>μ ± s</b>		<b>1918 ± 148</b>	<b>2825 ± 1167</b>	<b>4361 ± 368</b>	<b>5795 ± 604</b>	<b>13,4 ± 3,5</b>
14	BA	1728 ± 108	1310 ± 90	4234 ± 279	5274 ± 292	9,3 ± 0,4
25	BA	2365 ± 24	3903 ± 180	4666 ± 140	5360 ± 167	8,7 ± 0,8
<b>μ ± s</b>		<b>1873 ± 142</b>	<b>2607 ± 1834</b>	<b>4450 ± 305</b>	<b>5317 ± 61</b>	<b>9,0 ± 0,4</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Origem geográfica (OG); <sup>3</sup> 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) expresso em mg de ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>4</sup> Capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> (CQ) expresso em mg de ácido etilenodiamino tetra-acético equivalente por litro; <sup>5</sup> Capacidade de redutora do reagente Folin-Ciocalteu (CRF) resultados expressos em mg de quercetina equivalente por litro; <sup>6</sup> Potência antioxidante de redução do ferro (FRAP) expresso em mg ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>7</sup> Inibição da peroxidação lipídica (IPL) expresso em % de inibição.

A partir dos dados da Tabela 11 observa-se que os cafés provenientes de São Paulo (SP) apresentaram maiores médias tanto para método de DPPH com valor médio de 1963 mg AAE/L variando de 1753 a 2293 mg AAE/L. Em relação ao método de FRAP com valor médio de 6236 mg AAE/L variando de 4597 a 7579 mg AAE/L. Em relação aos outros métodos de atividade antioxidante *in vitro*, observa-se maiores valores médios em diferentes origens geográficas do Brasil. Nesse sentido o método de capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> apresentou a maior média de 3354 mg EDTAE/L para os cafés do Paraná (PR) variando de 833 a 7025 mg EDTAE/L. Santos et al. (2017) avaliaram vinte amostras de cafés brasileiros de diferentes origens geográficas, observaram valores médios para DPPH 1834 mg AAE/L, FRAP 5358 mg AAE/L e capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> 5358 mg AAE/L, estes dados estão próximos aos determinados do presente estudo.

Já para o método da capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu a média de maior foi observada para o café da Bahia (BA) com o valor médio de 4450 mg GAE/L variando de 4234 a 4666 mg GAE/L. Estes valores foram superiores aos

determinados com o mesmo método, por Opitz et al. (2014), em cafés de origem da Costa Rica com valores de 1800 a 2600 mg GAE/100 g.

Os maiores valores médios foram observados para a capacidade de inibição da peroxidação lipídica, nos extratos aquosos de cafés com origem do Espírito Santo (ES), com inibição de 18% e variação de 9 a 26%. A partir da Tabela 11 observa-se que os cafés de origem *blends* não apresentaram maiores valores médios em nenhum dos métodos utilizados para avaliar a atividade antioxidante.

- Propriedade físico-química de extrato de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

Os valores médios quantificados para as análises físico-químicas (pH, sólidos solúveis totais e cor instrumental) nos extratos aquosos de café de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil (SP, ES, PR, MG, e os *blends*) são apresentados na Tabela 12, com média e o desvio padrão ( $\mu \pm s$ ) para cada origem produtora.

**Tabela 12-** Valores médios das propriedades físico-químicas de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

(continua)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						SST <sup>3</sup> (°Brix)
		pH	L*	a*	b*	C*	h*	
1	PR	5,18 ± 0,01	12,79	14,27	20,05	24,61	0,95	2,90
3	PR	5,36 ± 0,19	9,17	8,85	10,18	13,48	0,86	3,00
5	PR	5,57 ± 0,01	15,75	14,86	23,27	27,61	1,00	2,80
21	PR	6,12 ± 0,71	10,29	9,84	12,16	15,64	0,89	2,90
23	PR	5,01 ± 0,03	21,56	14,33	25,75	29,47	1,06	2,50
24	PR	5,11 ± 0,01	19,5	14,45	24,59	28,52	1,04	3,00
26	PR	5,09 ± 0,01	17,71	9,52	12,20	15,47	0,91	2,50
27	PR	5,07 ± 0,02	26,38	12,23	20,57	23,93	1,03	2,50
	$\mu \pm s$	<b>5,31 ± 0,28</b>	<b>16,64 ± 5,86</b>	<b>12,29 ± 2,53</b>	<b>18,60 ± 6,19</b>	<b>22,34 ± 6,49</b>	<b>0,97 ± 0,08</b>	<b>2,76 ± 0,20</b>
2	<i>Blends</i>	5,22 ± 0,01	14,83	11,95	18,34	21,89	0,99	3,00
6	<i>Blends</i>	5,13 ± 0,01	14,6	11,69	17,31	20,88	0,98	2,90
7	<i>Blends</i>	5,56 ± 0,04	15,17	11,55	20,17	23,24	1,05	4,00
9	<i>Blends</i>	5,22 ± 0,01	17,13	13,38	22,17	25,89	1,03	4,00
10	<i>Blends</i>	4,93 ± 0,01	17,68	15,58	27,37	31,49	1,05	4,00
12	<i>Blends</i>	4,99 ± 0,01	14,83	14,08	22,58	26,60	1,01	2,80
15	<i>Blends</i>	5,51 ± 0,04	11,72	10,98	14,33	18,05	0,92	3,10
45	<i>Blends</i>	5,46 ± 0,05	16,85	9,79	13,19	16,43	0,93	3,10

**Tabela 12-** Valores médios das propriedades físico-químicas de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil

(conclusão)

A <sup>1</sup>	OG <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						
		pH	L*	a*	b*	C*	h*	SST <sup>3</sup> (°Brix)
	<b>μ ± s</b>	<b>5,25 ± 0,24</b>	<b>15,35 ± 1,90</b>	<b>12,37 ± 1,86</b>	<b>19,43 ± 4,65</b>	<b>23,06 ± 4,88</b>	<b>1,00 ± 0,05</b>	<b>3,36 ± 0,54</b>
4	SP	5,25 ± 0,01	16,00	13,44	23,29	26,89	1,05	3,10
11	SP	5,16 ± 0,02	15,51	13,95	21,98	26,03	1,01	3,40
13	SP	5,31 ± 0,01	9,69	12,55	15,05	19,60	0,88	2,90
28	SP	4,97 ± 0,01	19,49	11,66	18,30	21,69	1,00	2,90
29	SP	4,94 ± 0,01	23,07	12,27	18,84	22,48	0,99	3,00
30	SP	4,89 ± 0,02	21,8	12,16	17,97	21,70	0,98	3,00
31	SP	4,92 ± 0,00	22,05	12,00	18,09	21,71	0,99	2,70
32	SP	5,08 ± 0,03	19,17	10,50	13,99	17,49	0,93	2,70
33	SP	4,91 ± 0,00	21,00	12,22	18,61	22,26	0,99	2,90
34	SP	4,92 ± 0,01	22,20	12,71	18,97	22,83	0,98	2,80
44	SP	5,08 ± 0,01	18,27	10,67	15,44	18,76	0,97	3,80
	<b>μ ± s</b>	<b>5,04 ± 0,15</b>	<b>18,93 ± 3,96</b>	<b>12,19 ± 1,03</b>	<b>18,23 ± 2,77</b>	<b>21,95 ± 2,79</b>	<b>0,98 ± 0,04</b>	<b>3,02 ± 0,33</b>
8	MG	4,84 ± 0,06	14,26	12,34	17,78	21,64	0,96	3,10
17	MG	4,98 ± 0,01	12,39	11,57	15,69	19,49	0,94	3,10
18	MG	5,25 ± 0,02	16,78	14,94	24,83	28,97	1,03	3,00
19	MG	5,25 ± 0,01	10,16	12,94	17,29	21,59	0,93	3,00
20	MG	5,29 ± 0,01	13,69	12,14	18,13	21,82	0,98	3,00
22	MG	5,04 ± 0,03	12,13	11,51	15,31	19,15	0,93	3,00
35	MG	4,91 ± 0,01	19,20	11,12	15,40	19,00	0,95	2,70
36	MG	4,85 ± 0,01	20,56	11,07	16,26	19,66	0,97	3,00
37	MG	5,03 ± 0,05	18,44	10,23	14,09	17,41	0,94	3,10
38	MG	4,96 ± 0,01	22,13	13,04	20,00	23,80	1,00	2,90
39	MG	4,84 ± 0,03	24,07	14,84	24,53	28,67	1,03	3,20
40	MG	4,65 ± 0,72	18,95	10,66	15,13	18,50	0,96	3,10
	<b>μ ± s</b>	<b>4,99 ± 0,19</b>	<b>17,16 ± 4,29</b>	<b>12,11 ± 1,49</b>	<b>17,78 ± 3,42</b>	<b>21,52 ± 3,65</b>	<b>0,97 ± 0,03</b>	<b>2,96 ± 0,23</b>
16	ES	5,01 ± 0,01	13,96	13,22	20,70	24,56	1,00	3,10
42	ES	4,96 ± 0,03	22,44	11,71	17,68	21,20	0,99	2,90
43	ES	5,05 ± 0,01	16,46	9,70	14,59	17,52	0,98	2,70
	<b>μ ± s</b>	<b>5,01 ± 0,05</b>	<b>17,62 ± 4,36</b>	<b>11,54 ± 1,77</b>	<b>17,66 ± 3,06</b>	<b>21,09 ± 3,52</b>	<b>0,99 ± 0,01</b>	<b>2,90 ± 0,20</b>
14	BA	5,51 ± 0,74	12,35	11,88	15,86	19,82	0,93	2,80
25	BA	4,95 ± 0,04	19,09	10,74	14,72	18,21	0,94	2,50
	<b>μ ± s</b>	<b>5,23 ± 0,40</b>	<b>15,72 ± 4,77</b>	<b>11,31 ± 0,81</b>	<b>15,29 ± 0,81</b>	<b>19,02 ± 1,14</b>	<b>0,94 ± 0,01</b>	<b>2,65 ± 0,21</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Origem geográfica (OG); <sup>3</sup> Sólidos solúveis totais (SST) expresso em °Brix. \* L" indica a luminosidade (0 = preto e 100 = branco); \* "a" e "b" indicam as direções que a cor pode assumir (coordenadas de cromaticidade), sendo que (+) "a" = vermelho e - "a" = verde; + "b" = amarelo e - "b" = azul); C\*(croma) é utilizado para determinar o grau de diferença de uma tonalidade em comparação com uma cor cinza com a mesma leve; H\* indica o grau de tonalidade.

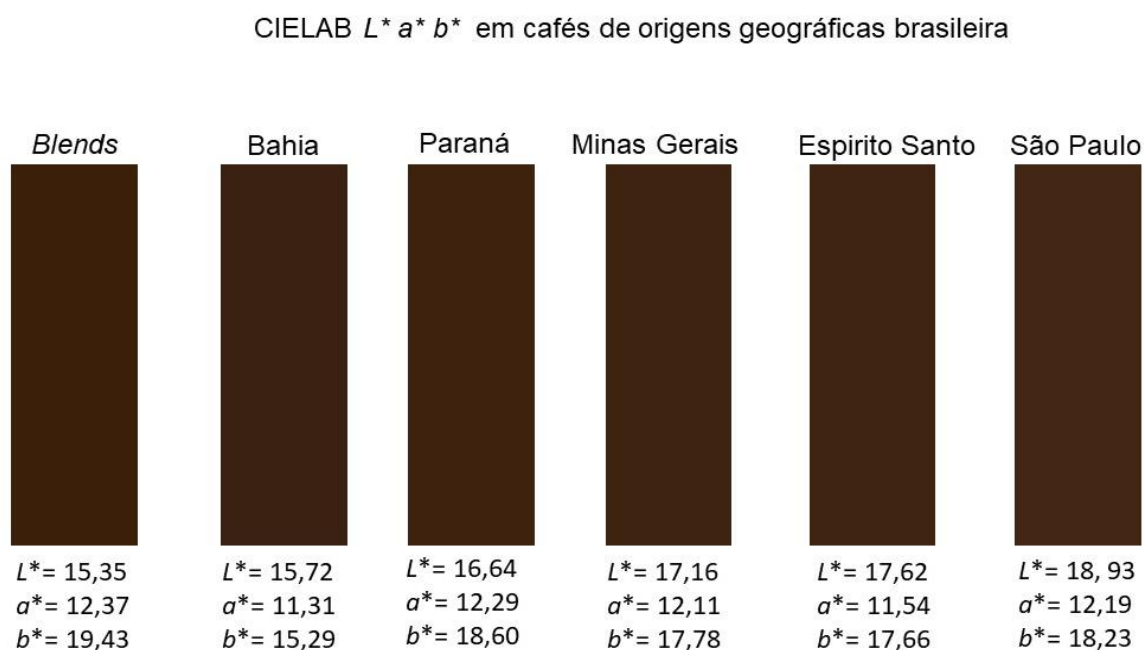
Os valores apresentados na Tabela 12, sobre a análise de potencial hidrogeniônico (pH), pode constatar valores médios que variaram de 4,99 a 5,31. Paiva et al. (2018) relatam que o pH do café está correlacionado com a aceitação do produto pelos consumidores, uma vez que está ligado ao seu sabor. Pode-se observar que dentre as origens geográficas estudadas, os maiores valores médios na análise de pH foram relatados nos cafés do Paraná (PR), 5,31. De acordo com Sivetz e Desrosier (1979) o pH ideal do café deve compreender de 4,95 a 5,20, ao passo que acima de 5,2, o café se torna amargo e abaixo de 4,95 se torna ácido. Macedo et al. (2017) expõem que o pH pode influenciar a qualidade da bebida, visto que as bebidas de melhor qualidade (estritamente mole e mole) apresentam valores de pH menores de 5,14 e 5,15 que uma bebida de fraca ou qualidade inferior (rio, riada e rio zona) com valores de 5,20, 5,47 e 5,67.

Os extratos provenientes da Bahia foram os que apresentaram menores médias para análise de sólidos solúveis totais, com valor médio de 2,65 °Brix. Enquanto os dados de maiores médias referentes à análise de sólidos solúveis totais estão apresentados nos extratos originários de *blends*, seus valores variaram de 2,80 a 4,00 °Brix. No estudo realizado por Dantas et al. (2009) os quais estudaram características físico-químicas de bebidas líquidas cafeinadas no nordeste brasileiro, ao analisarem cafés e chás não foram encontrados sólidos solúveis presentes nas soluções pelo método de refratometria na escala °Brix.

A análise da quantidade de sólidos solúveis totais (SST), por meio da refratometria na escala °Brix é um método aceito pela comunidade acadêmica, visto que é utilizado na agroindústria para intensificar o controle da qualidade do produto final, controle de processos, ingredientes e outros, tais como: doces, sucos, néctar, polpas, leite condensado, álcool, açúcar, licores e bebidas em geral, sorvetes, entre outros (DANTAS et al., 2009).

A Figura 13 mostra as médias de cada origem referente a análise de cor instrumental na escala CIELAB, reforçando os resultados que foram apresentados na Tabela 12, das propriedades físico-químicas de cafés de diferentes origens geográficas produzidos no Brasil.

**Figura 13-** Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origem geográfica produzidos no Brasil



Os valores médios para a análise de cor instrumental com escala CIELAB, mostraram que os extratos de origens geográficas de cafés de *blends*, apresentaram escala de luminosidade com valor médio de 15,35, o menor valor médio de  $L^*$  (*blends*) quando comparado com as demais origens, caracterizando um extrato de cor (marrom) mais escura. Os resultados de luminosidade próximos a zero tendem apresentar a cor mais escura, visto que zero representa a cor preta, enquanto cem representa a cor branca, ou de maior luminosidade. Desta forma entre os extratos provenientes de cafés de várias origens, os *blends* foram os que apresentaram a coloração mais escura.

Em contrapartida, os extratos de origens de São Paulo apresentaram uma coloração mais clara, com valor médio de luminosidade mais distante do zero ( $L^* = 18,93$ ). No estudo de Craig et al. (2018) onde foram analisadas 30 amostras de cafés torrados nas regiões de São Paulo, Espírito Santos e Minas-Gerais, os resultados se assemelharam aos do presente estudo, os mesmos extratos de café com coloração mais claras se classificaram na prova de xícara como um café suave.

De acordo com Wang, Fu e Lim (2011) em estudo de viabilidade, utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise quimiométrica adotadas para discriminar cafés de diferentes origens geográficas e de

diferentes graus de torrefação, puderam distinguir cafés de quatro países com essa técnica, apresentando 100% discriminância. Nesse sentido a coloração em café é um efeito fundamental para a classificação de origens geográficas.

### **5.1.2 Comparação estatística**

As comparações estatísticas dos extratos aquosos de cafés pertencentes às diferentes origens geográficas produzidos no Brasil (MG, SP, ES, PR e *blends*) frente aos compostos fenólicos por métodos espectrofotométricos, cromatografia líquida, atividade antioxidante *in vitro* e propriedade físico-química estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13-** Comparação estatística entre cafés de diferentes origens geográficas

	Análises	SP (n = 11)	PR (n = 8)	MG (n = 13)	ES (n = 3)	Blends (n = 8)	P-valor (homocedasticidade)	P-valor (ANOVA)	P-valor (Welch)
Classes Fenólicas	Compostos fenólicos totais (mg GAE/L)	3132 ± 645	3089 ± 1011	2940 ± 577	3096 ± 763	2433 ± 518	0,035	-	0,208
	<b>Flavonóis (mg QE/L)</b>	<b>513 ± 110ab</b>	<b>530 ± 79ab</b>	<b>504 ± 103ab</b>	<b>486 ± 20b</b>	<b>569 ± 54a</b>	<b>0,047</b>	-	<b>0,038</b>
	Flavonoides (mg CTE/L)	3109 ± 295	2571 ± 714	2962 ± 326	2593 ± 339	2966 ± 384	0,029	-	0,195
	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)	3438 ± 545	2818 ± 1141	3439 ± 572	3138 ± 511	3129 ± 604	0,069	0,308	-
Atividade Antioxidante	DPPH (mg AAE/L)	1963 ± 163	1848 ± 379	1918 ± 148	1831 ± 58	1851 ± 78	<0,001	-	0,260
	<b>Capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> (mg EDTAE/L)</b>	<b>3189 ± 1123ab</b>	<b>3354 ± 2179a</b>	<b>2825 ± 1167ab</b>	<b>2687 ± 867ab</b>	<b>1561 ± 441b</b>	<b>&lt;0,001</b>	-	<b>0,006</b>
	Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (mg GAE/L)	4332 ± 463	4130 ± 582	4361 ± 368	4085 ± 146	4252 ± 332	0,222	0,689	-
	FRAP (mg AAE/L)	6236 ± 931	6047 ± 1776	5795 ± 604	5570 ± 661	5538 ± 473	0,018	-	0,410
	Inibição da peroxidação lipídica (%)	14,4 ± 4,1	10,0 ± 6,9	13,4 ± 4,5	17,8 ± 8,8	12,4 ± 6,4	0,094	0,229	-
Compostos individuais	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	124,2 ± 40,4	105,6 ± 49,8	107,1 ± 50,2	101,0 ± 46,0	96,5 ± 37,5	0,699	0,735	-
	Ácido clorogênico (mg/L)	1135,2 ± 296,4	901,0 ± 586,4	1155,7 ± 347,4	1009,04 ± 257,1	874,8 ± 331,8	0,120	0,373	-
	<b>Ácido cafeico (mg/L)</b>	<b>76,9 ± 17,2b</b>	<b>86,6 ± 16,3ab</b>	<b>77,0 ± 15,9b</b>	<b>82,5 ± 20,0ab</b>	<b>101,5 ± 17,6a</b>	<b>0,909</b>	<b>0,022</b>	-
	Ácido ferúlico (mg/L)	347,4 ± 78,1	381,0 ± 110,2	370,5 ± 97,5	347,2 ± 35,4	461,6 ± 87,2	0,787	0,102	-
	Ácido protocatecuico (mg/L)	149,0 ± 26,3	151,7 ± 17,6	146,7 ± 45,5	209,6 ± 95,8	167,0 ± 37,9	0,008	-	0,699
	Cafeína (mg/L)	1269 ± 169,1	1165 ± 170,1	1272 ± 365,1	1227 ± 33,1	1431 ± 215,0	0,857	0,332	-
Propriedades físico- químicas	<b>pH</b>	<b>5,04 ± 0,15bc</b>	<b>5,31 ± 0,37a</b>	<b>4,99 ± 0,19c</b>	<b>5,01 ± 0,04bc</b>	<b>5,25 ± 0,24ab</b>	<b>0,047</b>	-	<b>0,050</b>
	SST (°Brix)	3,02 ± 0,33	2,76 ± 0,23	2,96 ± 0,23	2,90 ± 0,20	3,36 ± 0,54	0,002	-	0,123
	<i>L</i> *	18,93 ± 3,96	16,64 ± 5,86	17,16 ± 4,29	17,62 ± 4,36	15,35 ± 1,89	0,084	0,483	-
	<i>a</i> *	12,19 ± 1,03	12,29 ± 2,53	12,11 ± 1,49	11,54 ± 1,77	12,37 ± 1,86	0,017	-	0,977
	<i>b</i> *	18,23 ± 2,77	18,60 ± 6,19	17,78 ± 3,42	17,66 ± 3,06	19,43 ± 4,65	0,022	-	0,941
	<i>C</i> *	21,95 ± 2,79	22,34 ± 6,49	21,52 ± 3,65	21,09 ± 3,52	23,06 ± 4,88	0,022	-	0,951
	<i>h</i> *	0,98 ± 0,04	0,97 ± 0,08	0,97 ± 0,03	0,99 ± 0,01	1,00 ± 0,05	0,007	-	0,473

**Nota:** Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa ao nível de 5% pelo teste de Fisher ou Kruskal Wallis.



As comparações estatísticas apresentadas na Tabela 13 possibilitaram constatar que apesar da classe de compostos fenólicos (fenólicos totais, flavonoides, e *orto*-difenólicos) apresentarem médias distintas para cada origem geográfica brasileira, quando comparadas estatisticamente não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as origens. O mesmo ocorreu para algumas análises espectrofotométricas pelos métodos de atividade antioxidante *in vitro*, sendo especificamente DPPH, capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, FRAP e a capacidade de inibição da peroxidação lipídica nos extratos de café.

Já a análise de flavonóis totais apresentou diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) por meio do teste de Welch para os extratos de origens do Espírito Santos (ES) e *blends*, com significância de  $p = 0,038$ , os valores médios variando de 486 a 569 mg QE/L nos extratos, sendo os cafés *blends* com os maiores valores de  $569 \pm 54$  mg QE/L.

Pode-se constatar diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) por meio do teste de Welch para o método de capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , apresentada nos extratos de origens de Paraná (PR) e *blends*, com significância de  $p = 0,006$ , os valores médios variando de 1561 a 3354 mg EDTAE/L nos extratos. Sendo os cafés *blends* com os menores valores de  $1561 \pm 441$  mg EDTAE/L. Valores estes semelhantes aos encontrados por Santos et al. (2017) com média de  $1480 \pm 310$  mg EDTAE/L, mostraram que a capacidade de quelar metais de transição é considerada um mecanismo secundário para estimar a atividade antioxidante de cafés.

Dos compostos identificados e quantificados por cromatografia líquida, apenas o ácido cafeico (ácido 3,4-di-hidroxicinâmico) apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as origens geográficas brasileiras. As origens de São Paulo, Minas Gerais e *blends* foram as que apresentaram diferença  $p = 0,022$ , valores médios que variaram de 76,93 a 101,55 mg/L, dando destaque para origem dos *blends* que apresentou o maior valor médio para esse composto. O ácido cafeico quando esterificado junto com outros ácidos *trans*-cinâmicos, podem formar os ácidos clorogênicos compostos no café (CLIFFORD, 1999).

Segundo Link et al. (2014), a identificação de compostos minoritários como cafeína e ácidos fenólicos utilizando espectros infravermelhos, mostrou ser uma técnica eficaz para o reconhecimento e classificação de amostras de café, nesse sentido ressaltando a importância de utilizar compostos minoritário como meio de autenticação.

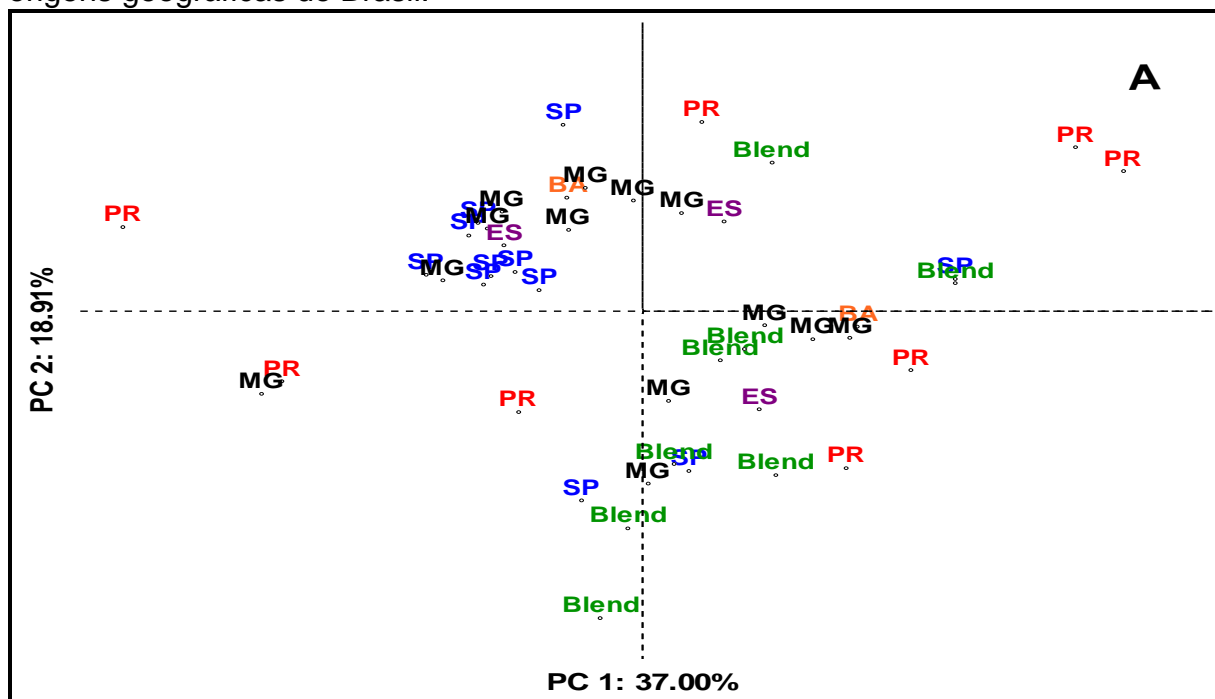
Os resultados apresentados na Tabela 13 para as propriedades físico-químicas demonstraram para o potencial hidrogeniônico (pH) diferiu significativa ( $p = 0,014$ ) entre as origens geográficas, variando de 4,99 a 5,31 sendo a região do Paraná a que apresentou maior média. A faixa de pH encontrada no presente trabalho (4,99 a 5,31) é adequada para melhor sabor do café, já que valores de pH entre 4,95 e 5,20 estão relacionados com maior qualidade sensorial da bebida tornando o café palatável, (SIVETZ e DESROSIER, 1979).

Os dados de sólidos solúveis totais (SST) quantificados nos extratos apresentaram maior média para as classes de *blends*, no entanto, estatisticamente os dados não diferenciaram significativamente ( $p > 0,05$ ) pelas análises de variância. O mesmo ocorreu para a análise de cor instrumental, apesar de apresentarem valores médios distintos, estatisticamente não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) dos extratos aquosos de cafés de origens geográficas do Brasil.

### **5.1.3 Análise exploratória e classificação das origens geográficas**

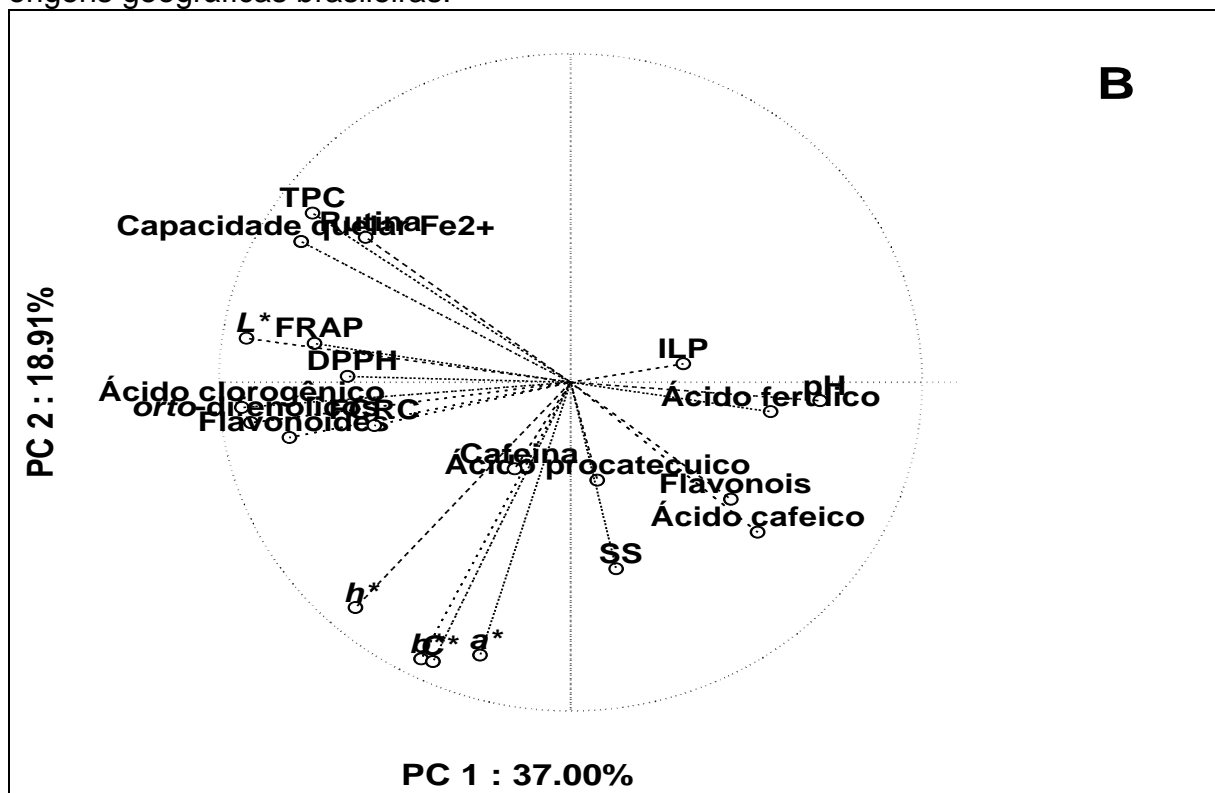
A análise por componentes principais (PCA) foi aplicada para visualização do conjunto de dados dos extratos aquosos de cafés em diferentes origens geográficas produzidos no Brasil. Essa técnica, baseada na correlação entre variáveis, é usada para reduzir o número de dimensões. A PCA foi aplicada ao conjunto de dados para uma visão geral de maneira a revelar as variáveis que mais influenciaram os agrupamentos das amostras (Figura 14A).

**Figura 14-** Análise por componentes principais nos extratos aquosos de cafés de origens geográficas do Brasil.



**Nota:** Minas-Gerais (MG); São Paulo (SP); Paraná (PR); Espírito Santo (ES); Misturas de regiões (blends).

**Figura 14-** Análise por componentes principais nos extratos aquosos de cafés de origens geográficas brasileiras.



A PCA bidimensional representada na Figura 14A mostra que os componentes PC1 e PC2 explicam 55,00% da variação total dos dados e não forneceram informações discriminatórias das amostras, onde o componente principal (PC1) explicou 37,00% da variação total, 18,91% da variação total dos dados que é descrita pelo segundo componente principal (PC2). Através do gráfico de *scores* (Figura 14A) não foi possível observar a influência das variáveis sobre as amostras.

Entretanto, observou-se uma grande variação das amostras provenientes do Paraná (PR), que se propagaram por todo o gráfico, por outro lado, constatou-se que as amostras originárias de São Paulo (SP) e Minas-Gerais (MG) apresentaram uma rápida tendência em se agruparem. Usando a análise de fator de cargas (Figura 14B) em conjunto com a Figura 14A, é possível observar que os *blends* apresentaram a maior quantidade de ácido caféico medida e sólidos solúveis totais. Mehari et al. (2016) analisaram o teor de compostos fenólicos de 100 amostras de grãos verdes de café de diferentes origens geográficas da Etiópia baseados em perfis de compostos fenólicos (UPLC-MS), usando a PCA, as amostras de cafés foram diferenciadas satisfatoriamente. Cagliani et al. (2013) caracterizaram amostras de café de diferentes origens geográficas (América, África, Ásia) utilizando  $^1\text{H-RMN}$ . Com o uso da PCA, os cafés de diferentes origens geográficas foram discriminados. Nessa perspectiva, técnicas cromatográficas e espectroscópicas foram eficientes para a diferenciação de cafés produzidos em diferentes localidades.

Os resultados da autenticação de cafés brasileiros em relação às suas origens geográficas por meio da PLS-DA, estão apresentados na Tabela 14. De maneira geral, as amostras do Paraná (PR) e *blends* foram classificadas satisfatoriamente, ao passo que cafés de outras localidades não foram diferenciadas usando as respostas avaliadas. Um número maior de amostras de cada localidade deve ser analisado em estudos futuros para corroborar/refutar os resultados obtidos no presente estudo.

**Tabela 14-** Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA

Fator: Origem Geográfica	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (% classificação correta)	
	Calibração	Validação Externa
MG (n = 13)	69	38
PR (n = 8)	88	100
SP (n = 11)	9	0
<i>Blends</i> (n = 8)	88	67

**Nota:** Minas-Gerais (MG); São Paulo (SP); Paraná (PR); Espírito Santo (ES); Misturas de regiões (*blends*).

Monteiro et al. (2018) utilizaram técnicas de reação de transferência de prótons acoplada à espectrometria de massa (PTR-MS) e espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para a autenticação de cafés brasileiros produzidos em diferentes origens geográficas e obtiveram resultados semelhantes quando a PLS-DA foi empregada: cafés do Paraná foram classificadas com eficácia de 100%. Portanto, tanto o uso de marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante ou análise espectroscópica (NIRS e PTR-MS) é indicado para classificação da origem geográfica de cafés brasileiros.

## 5.2 EFEITO DOS SISTEMAS DE CULTIVO

### 5.2.1 Resultado descritivo dos sistemas de cultivo (ORG, CONV)

- Composição fenólica (Classes fenólicas).

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) dos compostos fenólicos totais (CFT), flavonóis, flavonoides e *orto*-difenólicos quantificados nos extratos de cafés de sistemas de cultivo orgânico (ORG) e convencional (CONV) são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15-** Valores médios das classes dos fenólicos dos extratos de café de sistemas de cultivo distintos

(continua)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Classes fenólicas			
		CFT <sup>3</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg QE/L)	Flavonoides (mg CTE/L)	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)
1	ORG	2043 ± 81	451 ± 28	2562 ± 6	2363 ± 129
2	ORG	2214 ± 77	544 ± 17	2814 ± 92	3166 ± 119
3	ORG	2166 ± 28	489 ± 11	1650 ± 118	1662 ± 158
4	ORG	2298 ± 29	739 ± 11	3062 ± 101	3133 ± 100
5	ORG	2196 ± 24	706 ± 16	2040 ± 76	2257 ± 76
6	ORG	2184 ± 29	555 ± 34	2916 ± 281	2771 ± 92
7	ORG	2250 ± 40	663 ± 9	3399 ± 70	3098 ± 146
8	ORG	2331 ± 4	652 ± 36	2982 ± 70	3554 ± 48
9	ORG	2260 ± 36	563 ± 17	3448 ± 325	4175 ± 159
10	ORG	2243 ± 40	534 ± 37	2678 ± 189	3547 ± 68
11	ORG	2290 ± 28	574 ± 16	2969 ± 135	3295 ± 102
12	ORG	2253 ± 17	490 ± 31	3349 ± 327	3428 ± 192
13	ORG	2152 ± 47	603 ± 44	2400 ± 205	2299 ± 41
14	ORG	2237 ± 52	593 ± 3	2661 ± 114	2881 ± 105
15	ORG	2351 ± 9	626 ± 53	2437 ± 142	2247 ± 134
16	ORG	2220 ± 26	467 ± 31	2460 ± 193	2820 ± 123
17	ORG	2198 ± 63	537 ± 27	3181 ± 179	3177 ± 107
18	ORG	2306 ± 50	520 ± 22	2757 ± 130	3208 ± 152
27	ORG	4683 ± 37	480 ± 13	3776 ± 154	4647 ± 199
	<b>μ ± s</b>	<b>2362 ± 567</b>	<b>568 ± 81</b>	<b>2818 ± 512</b>	<b>3038 ± 706</b>
19	CONV	2306 ± 44	685 ± 64	2486 ± 92	2587 ± 60
20	CONV	2298 ± 19	553 ± 17	2711 ± 137	2717 ± 52
21	CONV	2449 ± 48	544 ± 8	1974 ± 85	1355 ± 73
22	CONV	3188 ± 66	614 ± 53	2556 ± 206	2954 ± 184
23	CONV	3740 ± 90	495 ± 25	3247 ± 291	4033 ± 45
24	CONV	4073 ± 112	527 ± 10	2942 ± 111	3350 ± 141
25	CONV	2946 ± 122	523 ± 20	3181 ± 143	3898 ± 265
26	CONV	3358 ± 26	551 ± 30	2377 ± 25	2879 ± 49
28	CONV	3198 ± 160	435 ± 23	3323 ± 288	3255 ± 86
29	CONV	3326 ± 69	411 ± 23	3389 ± 183	4356 ± 325
30	CONV	3422 ± 52	408 ± 11	3042 ± 295	3625 ± 192
31	CONV	3473 ± 32	392 ± 22	3303 ± 307	3471 ± 217
32	CONV	3979 ± 130	508 ± 16	2890 ± 186	3041 ± 32

**Tabela 15-** Valores médios das classes dos fenólicos dos extratos de café de sistemas de cultivo distintos.

(conclusão)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Classes fenólicas			
		CFT <sup>3</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg QE/L)	Flavonoides (mg CTE/L)	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)
33	CONV	3040 ± 90	481 ± 4	3395 ± 139	3848 ± 200
34	CONV	3245 ± 103	469 ± 8	3085 ± 105	3496 ± 233
35	CONV	3567 ± 36	440 ± 8	3230 ± 124	3531 ± 317
36	CONV	3013 ± 119	437 ± 10	2853 ± 269	3575 ± 41
37	CONV	3164 ± 35	426 ± 6	3081 ± 192	3610 ± 280
38	CONV	3281 ± 59	388 ± 8	2870 ± 141	3675 ± 127
39	CONV	3683 ± 46	398 ± 10	3696 ± 261	4853 ± 40
40	CONV	3742 ± 147	536 ± 20	3240 ± 175	3386 ± 88
41	CONV	3147 ± 13	373 ± 3	2860 ± 175	3884 ± 293
42	CONV	3616 ± 138	483 ± 6	2979 ± 214	3727 ± 182
43	CONV	3452 ± 70	508 ± 21	2341 ± 131	2866 ± 174
44	CONV	4030 ± 71	624 ± 12	3336 ± 199	4000 ± 148
45	CONV	3708 ± 102	581 ± 14	2685 ± 279	2597 ± 62
<b>μ ± s</b>		<b>3325 ± 473</b>	<b>492 ± 81</b>	<b>2964 ± 394</b>	<b>3407 ± 683</b>

**Nota:**<sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Sistema de cultivo (SC); <sup>3</sup> Compostos fenólicos totais (CFT). CFT expresso em mg de ácido gálico equivalente por litro; Flavonóis expresso em mg de quercetina equivalente por litro; Flavonoides expresso em mg de catequina equivalente por litro; *orto*-difenólicos expresso em mg de ácido clorogênico equivalente por litro.

A Tabela 15 expõe as maiores médias entre os grupos de extratos (CONV, ORG) de diferentes sistemas de cultivos, permitindo mostrar qual sistema apresentou melhores resultados quanto ao maior valor quantificado. Com isso para os métodos de CFT, flavonoides e *orto*-difenólicos, constatou-se no sistema convencional (CONV) as maiores médias que foram de 2362 mg GAE/L, 2818 mg CTE/L e 3038 mg CAE/L respectivamente. Kwak, Ji e Jeong (2017) estudaram os efeitos da temperatura de torra em cafés convencionais em relação à quantidade de compostos fenólicos e atividade antioxidante, e obtiveram valores médios próximos aos quantificados pelo presente estudo, com média de 23,48 mg GAE/g de compostos fenólicos totais em cafés torrados (temperatura de torra de 200 °C), temperatura próxima a do estudo (215 °C).

Enquanto a quantidade de flavonoides totais para cafés torrados no estudo de Köseoğlu-Yılmaz, Hacibekiroğlu e, Kolak (2014) que analisaram cafés torrados

brasileiros (convencionais) com diferentes tipos de extração (hexano, acetona, etanol e água), obtiveram valores próximos aos deste estudo quanto aos extratos aquosos que apresentaram média de 21 g/kg para os flavonoides no extrato.

Os flavonóis foram os únicos dos métodos que apresentaram valores médios superiores para o sistema de cultivo orgânico (ORG) com valor médio de 568 mg QE/L, variando de 451 a 739 mg QE/L.

Estudo realizado por Lataief et al. (2016) relacionam o elevado teor de compostos fenólicos em frutas produzidas em sistemas convencionais devido às variedades de técnicas de fertilização envolvidas, sendo normalmente utilizadas sementes modificadas em conjunto com defensivos agrícolas. Considera-se a hipótese que tais condições contribuam para um ambiente com maior estresse para a planta, conseqüentemente refletindo no fruto, fazendo com que as plantas submetidas a esses sistemas necessitem realizar sínteses exaustivas de compostos fenólicos.

- Composição química dos compostos fenólicos e cafeína por CLAE

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) quantificados pela análise cromatográfica dos compostos fenólicos individuais (ácido protocatecuico, ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido feruico, quercetina-3-rutinosídeo) e cafeína para os extratos aquosos de sistema de cultivo orgânico (ORG) e convencional (CONV) estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16-** Valores médios das análises de cromatografia nos extratos de café em sistemas de cultivo orgânico e convencional

(continua)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
1	ORG	152,3 ± 0,2	688,5 ± 0,2	108,9 ± 0,4	332,8 ± 0,2	108,2 ± 0,6	1074 ± 77,9
2	ORG	191,9 ± 0,1	912,8 ± 0,1	110,8 ± 0,4	338,3 ± 0,8	121,4 ± 0,4	1124 ± 92,7
3	ORG	183,8 ± 0,1	385,0 ± 0,4	95,5 ± 0,4	376,6 ± 0,2	59,8 ± 0,2	876,3 ± 21,7
4	ORG	204,0 ± 0,3	1047,0 ± 0,1	102,5 ± 0,4	266,4 ± 0,2	68,2 ± 0,9	1184 ± 32,5
5	ORG	173,2 ± 0,2	515,1 ± 0,3	96,1 ± 0,2	395,8 ± 0,5	64,4 ± 1,6	1154 ± 51,0
6	ORG	197,4 ± 0,2	809,8 ± 0,1	108,9 ± 0,4	443,9 ± 0,0	163,8 ± 1,2	1604 ± 3,3
7	ORG	152,0 ± 2,3	628,9 ± 0,2	98,9 ± 0,4	495,3 ± 0,6	69,3 ± 1,1	1429 ± 38,4
8	ORG	215,8 ± 0,7	1210 ± 0,1	108,0 ± 0,4	424,7 ± 0,0	71,3 ± 3,6	1323 ± 13,2
9	ORG	164,4 ± 0,1	1142 ± 0,1	104,0 ± 0,4	547,4 ± 0,7	73,8 ± 0,8	1810 ± 57,1



**Tabela 16-** Valores médios das análises de cromatografia nos extratos de café em sistemas de cultivo orgânico e convencional

(continuação)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
10	ORG	208,5 ± 0,0	1308 ± 0,0	112,6 ± 0,4	338,3 ± 0,2	67,0 ± 0,1	1342 ± 61,0
11	ORG	164,7 ± 2,9	945,8 ± 0,1	101,1 ± 0,4	421,5 ± 0,2	73,2 ± 3,1	1200 ± 42,3
12	ORG	179,5 ± 0,1	1238 ± 0,1	121,8 ± 0,3	444,9 ± 0,2	72,5 ± 0,6	1243 ± 85,6
13	ORG	162,5 ± 0,1	453,1 ± 0,3	92,8 ± 0,4	467,1 ± 0,6	109,6 ± 0,7	1178 ± 28,5
14	ORG	189,8 ± 0,4	814,5 ± 0,1	104,1 ± 0,4	407,0 ± 0,9	65,8 ± 0,6	1308 ± 44,4
15	ORG	154,1 ± 0,0	456,5 ± 0,3	90,6 ± 0,4	561,2 ± 0,7	70,9 ± 0,9	1371 ± 66,2
16	ORG	171,6 ± 1,5	946,4 ± 0,1	101,5 ± 0,4	361,7 ± 0,9	59,2 ± 1,1	1108 ± 6,4
17	ORG	168,1 ± 0,2	991,2 ± 0,1	92,1 ± 0,4	480,8 ± 0,1	67,9 ± 3,5	1426 ± 19,9
18	ORG	172,0 ± 0,0	1126 ± 0,1	65,0 ± 0,6	385,5 ± 0,1	66,5 ± 3,4	1449 ± 68,2
27	ORG	139,0 ± 0,0	1861 ± 0,1	62,8 ± 0,6	227,4 ± 0,9	163,1 ± 5,4	1227 ± 70,3
	<b>μ ± s</b>	<b>176,0 ± 21,0</b>	<b>919,9 ± 363,6</b>	<b>98,8 ± 14,6</b>	<b>406,1 ± 86,3</b>	<b>85,0 ± 32,6</b>	<b>1286 ± 207,8</b>
19	CONV	91,9 ± 0,2	532,6 ± 0,3	74,9 ± 0,5	417,9 ± 0,5	49,5 ± 2,5	1292 ± 13,5
20	CONV	94,4 ± 0,0	622,8 ± 0,1	79,8 ± 0,5	398,9 ± 0,9	50,7 ± 2,3	1338 ± 11,8
21	CONV	134,1 ± 5,1	215,7 ± 0,6	85,8 ± 0,5	600,5 ± 0,8	59,7 ± 3,0	1010 ± 10,0
22	CONV	66,3 ± 0,8	904,3 ± 0,1	62,7 ± 0,6	287,0 ± 0,7	114,2 ± 4,2	1350 ± 72,1
23	CONV	143,6 ± 0,3	1608 ± 0,1	62,4 ± 0,6	304,9 ± 0,2	155,3 ± 5,4	1264 ± 8,6
24	CONV	140,9 ± 0,0	1121 ± 0,1	88,4 ± 0,4	361,6 ± 0,1	65,4 ± 3,3	1368 ± 21,7
25	CONV	145,6 ± 0,1	1227 ± 0,1	91,4 ± 0,4	364,3 ± 0,2	155,6 ± 5,4	1178 ± 55,7
26	CONV	146,8 ± 0,3	813,7 ± 0,1	92,7 ± 0,4	448,7 ± 0,2	169,1 ± 5,6	1344 ± 93,0
28	CONV	152,5 ± 0,3	1249 ± 0,1	64,8 ± 0,6	308,5 ± 0,7	57,5 ± 2,8	1373 ± 60,6
29	CONV	142,2 ± 0,1	1475 ± 0,1	62,1 ± 0,6	327,9 ± 0,3	161,7 ± 5,4	1534 ± 79,1
30	CONV	155,6 ± 0,1	1378 ± 0,0	61,5 ± 0,6	288,7 ± 0,7	139,5 ± 0,9	1124 ± 83,8
31	CONV	147,1 ± 0,3	1338 ± 0,1	61,3 ± 0,1	289,0 ± 0,2	140,1 ± 0,5	1162 ± 70,1
32	CONV	94,6 ± 0,1	940,7 ± 0,1	84,0 ± 0,5	336,3 ± 0,8	156,7 ± 0,2	1139 ± 7,7
33	CONV	144,4 ± 0,4	1449 ± 0,0	61,6 ± 0,6	303,0 ± 0,2	147,8 ± 5,2	1251 ± 55,4
34	CONV	141,2 ± 0,1	1150 ± 0,1	64,1 ± 0,6	314,6 ± 0,8	142,6 ± 5,1	1186 ± 41,7
35	CONV	149,6 ± 0,2	1415 ± 0,1	61,6 ± 0,6	362,6 ± 0,4	64,8 ± 3,3	1193 ± 68,5
36	CONV	152,6 ± 0,2	1340 ± 0,1	95,4 ± 0,4	401,0 ± 0,1	177,7 ± 5,3	1312 ± 63,6
37	CONV	136,9 ± 0,4	1103 ± 0,1	90,6 ± 0,4	489,9 ± 0,3	123,6 ± 4,1	1359 ± 45,8
38	CONV	128,9 ± 0,2	1377 ± 0,1	62,1 ± 0,6	350,2 ± 0,2	159,6 ± 5,4	1393 ± 44,0
39	CONV	150,4 ± 0,1	1854 ± 0,0	62,6 ± 0,6	408,9 ± 0,2	199,7 ± 5,7	1403 ± 60,8
40	CONV	225,8 ± 0,1	1190 ± 0,1	61,6 ± 0,6	113,8 ± 0,3	111,2 ± 4,7	1599 ± 104,8
41	CONV	154,0 ± 0,3	1362 ± 0,0	84,8 ± 0,5	295,0 ± 0,2	135,7 ± 5,3	98,6 ± 6,1
42	CONV	138,7 ± 0,2	1292 ± 0,1	61,7 ± 0,6	307,0 ± 0,3	150,4 ± 5,3	1314 ± 20,4
43	CONV	318,5 ± 0,5	789,0 ± 0,1	84,3 ± 0,4	373,1 ± 0,2	93,5 ± 4,4	1226 ± 33,1

**Tabela 16-** Valores médios das análises de cromatografia nos extratos de café em sistemas de cultivo orgânico e convencional

(conclusão)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
44	CONV	130,6 ± 0,3	1064 ± 0,1	90,3 ± 0,4	498,0 ± 0,2	169,5 ± 5,5	1627 ± 51,0
45	CONV	88,0 ± 0,3	502,5 ± 0,1	64,7 ± 0,5	523,3 ± 0,3	133,2 ± 5,1	1529 ± 85,2
<b>μ ± s</b>		<b>142,9 ± 46,9</b>	<b>1127 ± 375,3</b>	<b>73,7 ± 13,0</b>	<b>364,4 ± 96,5</b>	<b>126,3 ± 43,9</b>	<b>1268 ± 280,5</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Sistemas de cultivo (SC); <sup>3</sup> Ácido protocatecuico (PCA); <sup>4</sup> Ácido clorogênico (CQA); <sup>5</sup> Ácido cafeíco (CA); <sup>6</sup> Ácido ferúlico (FA);

O conjunto de dados expostos na Tabela 16 permitiu constatar que os maiores valores médios dos compostos individuais analisados em extratos aquosos de cafés em sistemas de diferentes cultivos, analisados por cromatografia líquida, apresentaram-se em grande maioria nos extratos provenientes do sistema de cultivo orgânico, correspondendo aproximadamente a 70% dos compostos individuais analisados neste trabalho. O composto ácido protocatecuico apresentou valor médio de 176,0 mg/L, enquanto o ácido cafeíco o valor médio foi de 98,8 mg/L, o ácido ferúlico 406,1 mg/L e a cafeína com quantificação média de 1286 mg/L nesse extrato. De acordo com Carvalho et al. (2011) a concentração de ácidos clorogênicos, trigonelina e cafeína em café arábica orgânico foi maior (4,6%, 9,6% e 4,4%, respectivamente) do que em café convencional, quando analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência.

Os extratos aquosos provenientes do sistema convencional apresentaram maiores quantificações, com valor médio de 1127 mg/L, em relação aos compostos ácidos clorogênicos. Vale considerar que os ácidos clorogênicos são as maiores famílias de compostos fenólicos, presentes nos diversos tipos de café e grande responsáveis pela atividade antioxidante do café (KY et al., 2001). Além disso, os extratos aquosos provenientes de sistemas convencionais apresentaram maiores valores médios para o composto quercetina-3-rutinosídeo, com quantificação de 126,3 mg/L, composto este que colabora para a atividade antioxidante em extratos vegetais. Com isso, responsável por contribuir pelos maiores valores médios da atividade antioxidante em café convencional nesse estudo. Kim et al. (2018) encontraram observações similares para cafés convencionais.

- Atividade antioxidante *in vitro* de cafés de diferentes sistemas de cultivo ORG e CONV

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) dos extratos aquosos de café em sistema orgânico e convencional para as análises antioxidantes *in vitro*, DPPH, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, FRAP e inibição da peroxidação lipídica estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17-** Valores médios das análises de atividade antioxidante *in vitro* dos extratos dos sistemas de cultivo distintos

(continua)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Atividade antioxidante <i>in vitro</i>				
		DPPH <sup>3</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>4</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>5</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>6</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>7</sup> (%)
1	ORG	1490 ± 49	1307 ± 136	3748 ± 197	4179 ± 196	0
2	ORG	1865 ± 87	1689 ± 129	4511 ± 98	5614 ± 146	15,3 ± 0,9
3	ORG	1675 ± 73	833 ± 200	3812 ± 223	4503 ± 154	21,0 ± 0,9
4	ORG	2293 ± 64	1817 ± 102	5083 ± 364	7579 ± 142	17,3 ± 0,5
5	ORG	1757 ± 34	1642 ± 118	3969 ± 140	5643 ± 50	12,4 ± 0,9
6	ORG	1788 ± 111	1055 ± 89	4721 ± 290	5356 ± 99	15,3 ± 0,6
7	ORG	1806 ± 278	1595 ± 73	4276 ± 282	5151 ± 84	5,9 ± 0,2
8	ORG	2120 ± 125	1023 ± 69	4914 ± 208	6225 ± 163	10,4 ± 0,5
9	ORG	1973 ± 256	1707 ± 45	4296 ± 385	5606 ± 199	4,8 ± 0,5
10	ORG	1871 ± 89	1298 ± 205	4403 ± 49	5631 ± 353	6,3 ± 0,7
11	ORG	1894 ± 214	1772 ± 47	4432 ± 127	5614 ± 191	13,0 ± 1,5
12	ORG	1941 ± 181	1784 ± 31	3775 ± 93	4995 ± 308	17,3 ± 1,0
13	ORG	1753 ± 114	1322 ± 238	3665 ± 280	4597 ± 191	17,4 ± 1,0
14	ORG	1773 ± 108	1310 ± 90	4234 ± 279	5274 ± 292	9,3 ± 0,4
15	ORG	1816 ± 91	1002 ± 144	3773 ± 330	5389 ± 109	11,6 ± 0,5
16	ORG	1806 ± 62	1698 ± 67	4054 ± 254	4806 ± 31	18,3 ± 0,9
17	ORG	1835 ± 227	1615 ± 107	4271 ± 313	5241 ± 169	14,0 ± 1,0
18	ORG	1728 ± 126	1758 ± 14	4090 ± 320	5487 ± 169	12,0 ± 0,9
27	ORG	2813 ± 175	7025 ± 94	5002 ± 98	9591 ± 400	5,9 ± 0,6
	<b><math>\mu \pm s</math></b>	<b>1869 ± 200</b>	<b>1750 ± 1314</b>	<b>4265 ± 436</b>	<b>5604 ± 1202</b>	<b>12,0 ± 5,5</b>
19	CONV	1757 ± 89	1589 ± 78	4596 ± 124	5430 ± 223	11,7 ± 0,5
20	CONV	1743 ± 163	1778 ± 80	4000 ± 277	4843 ± 195	14,6 ± 1,0
21	CONV	1720 ± 73	2552 ± 180	3240 ± 139	4641 ± 208	17,6 ± 0,3
22	CONV	1972 ± 78	3452 ± 45	4357 ± 161	5934 ± 310	10,9 ± 1,2
23	CONV	2171 ± 96	4848 ± 90	4826 ± 107	6516 ± 39	5,7 ± 0,1

**Tabela 17-** Valores médios das análises de atividade antioxidante *in vitro* dos extratos dos sistemas de cultivo distintos.

(conclusão)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Atividade antioxidante <i>in vitro</i>				
		DPPH <sup>3</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>4</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>5</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>6</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>7</sup> (%)
24	CONV	2257 ± 37	5209 ± 78	4073 ± 249	7174 ± 170	6,4 ± 1,0
25	CONV	2365 ± 24	3903 ± 180	4666 ± 140	5360 ± 167	8,7 ± 0,8
26	CONV	2156 ± 106	3422 ± 187	4366 ± 80	6132 ± 182	10,8 ± 0,8
28	CONV	2813 ± 175	3618 ± 316	4269 ± 240	5760 ± 147	16,9 ± 0,4
29	CONV	2530 ± 40	3835 ± 95	4073 ± 28	5970 ± 184	6,6 ± 0,6
30	CONV	2205 ± 78	4578 ± 238	4022 ± 206	6281 ± 349	7,2 ± 0,6
31	CONV	1886 ± 169	4113 ± 138	3672 ± 202	6524 ± 106	12,9 ± 0,5
32	CONV	2167 ± 137	4488 ± 468	4489 ± 387	7449 ± 288	16,8 ± 0,3
33	CONV	1679 ± 7	2890 ± 223	4308 ± 49	5469 ± 127	15,8 ± 1,4
34	CONV	2018 ± 128	3182 ± 413	4728 ± 73	5982 ± 156	18,5 ± 1,6
35	CONV	1929 ± 158	3257 ± 361	5000 ± 104	6370 ± 241	21,3 ± 1,1
36	CONV	2558 ± 143	4263 ± 781	3958 ± 230	5404 ± 144	19,2 ± 0,9
37	CONV	2134 ± 52	3678 ± 325	4066 ± 398	5776 ± 140	14,2 ± 0,5
38	CONV	1978 ± 13	4458 ± 526	4418 ± 136	5901 ± 205	9,5 ± 0,5
39	CONV	1494 ± 20	3768 ± 234	4494 ± 316	6928 ± 328	10,1 ± 0,9
40	CONV	2625 ± 156	3693 ± 364	4689 ± 187	6580 ± 122	11,4 ± 1,2
41	CONV	2279 ± 184	2389 ± 227	3845 ± 213	5214 ± 84	14,4 ± 0,9
42	CONV	1781 ± 146	3047 ± 119	4244 ± 233	5942 ± 85	8,8 ± 0,5
43	CONV	1643 ± 56	3317 ± 369	3958 ± 26	5962 ± 42	26,4 ± 1,2
44	CONV	2111 ± 85	3467 ± 364	4914 ± 373	7368 ± 160	16,3 ± 1,3
45	CONV	2245 ± 115	2357 ± 341	4261 ± 126	6560 ± 116	22,8 ± 1,3
<b>μ ± s</b>		<b>1917 ± 196</b>	<b>3506 ± 894</b>	<b>4290 ± 404</b>	<b>6057 ± 717</b>	<b>13,7 ± 5,4</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Sistemas de Cultivo (SC); <sup>3</sup> 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) expresso em mg de ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>4</sup> Capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> (CQ) <sup>5</sup> Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (CRF) resultados expressos em mg de quercetina equivalente por litro.; <sup>6</sup> Potência antioxidante de redução do ferro (FRAP) expresso em mg ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>7</sup> Inibição da peroxidação lipídica (IPL) expresso em % de inibição.

Constatou-se que os dados apresentados na Tabela 17 para as amostras provenientes de sistema de cultivo convencional (CONV) foram os que apresentaram maiores valores médios para todos os métodos espectrofotométricos de antioxidantes. Como o método de DPPH com valor médio de 1917 mg AAE/L, variando de 1468 a 2449 mg AAE/L, a capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> (CQ) do extrato com 3506 mg EDTA/L variando de 1589 a 5209 mg EDTA/L, a capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu com valor médio de 4290 mg GAE/L variando de 3240 a 5000 mg GAE/L, o método de FRAP com valor médio de 6057 mg AAE/L variando de 4641 a 7449 mg

AAE/L e a capacidade de inibição da peroxidação lipídica (IPL) de com percentual médio de 14% variando de 6 a 26%.

- Propriedade físico-química de extratos aquosos de cafés de sistemas de cultivo orgânico e convencional

Os valores médios quantificados para as análises físico-químicas (pH, sólidos solúveis totais e cor instrumental) nos extratos aquosos de café de sistema de cultivo orgânico e convencional apresentam-se na Tabela 18, com média e o desvio padrão ( $\mu \pm s$ ) para cada sistema de cultivo.

**Tabela 18-** Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de cafés em sistemas de cultivos distintos

(continua)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						
		pH	SST <sup>3</sup> (°Brix)	L*	a*	b*	C*	h*
1	ORG	5,18 ± 0,01	2,90	12,79	14,27	20,05	24,61	0,95
2	ORG	5,22 ± 0,01	3,00	14,83	11,95	18,34	21,89	0,99
3	ORG	5,36 ± 0,19	3,00	9,17	8,85	10,18	13,48	0,86
4	ORG	5,25 ± 0,01	3,10	16,00	13,44	23,29	26,89	1,05
5	ORG	5,57 ± 0,01	2,80	15,75	14,86	23,27	27,61	1,00
6	ORG	5,13 ± 0,01	2,90	14,60	11,69	17,31	20,88	0,98
7	ORG	5,56 ± 0,04	4,00	15,17	11,55	20,17	23,24	1,05
8	ORG	4,84 ± 0,06	3,10	14,26	12,34	17,78	21,64	0,96
9	ORG	5,22 ± 0,01	4,00	17,13	13,38	22,17	25,89	1,03
10	ORG	4,93 ± 0,01	4,00	17,68	15,58	27,37	31,49	1,05
11	ORG	5,16 ± 0,02	3,40	15,51	13,95	21,98	26,03	1,01
12	ORG	4,99 ± 0,01	2,80	14,83	14,08	22,58	26,60	1,01
13	ORG	5,31 ± 0,01	2,90	9,69	12,55	15,05	19,60	0,88
14	ORG	5,51 ± 0,74	2,80	12,35	11,88	15,86	19,82	0,93
15	ORG	5,51 ± 0,04	3,10	11,72	10,98	14,33	18,05	0,92
16	ORG	5,01 ± 0,01	3,10	13,96	13,22	20,70	24,56	1,00
17	ORG	4,98 ± 0,01	3,10	12,39	11,57	15,69	19,49	0,94
18	ORG	5,25 ± 0,02	3,00	16,78	14,94	24,83	28,97	1,03
27	ORG	5,07 ± 0,02	2,50	26,38	12,23	20,57	23,93	1,03
<b><math>\mu \pm s</math></b>		<b>5,21 ± 0,22</b>	<b>3,13 ± 0,43</b>	<b>14,79 ± 3,64</b>	<b>12,81 ± 1,63</b>	<b>19,55 ± 4,18</b>	<b>23,40 ± 4,31</b>	<b>0,98 ± 0,06</b>

**Tabela 18-** Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de cafés em sistemas de cultivos distintos.

(conclusão)

A <sup>1</sup>	SC <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						
		pH	SST <sup>3</sup> (°Brix)	L*	a*	b*	C*	h*
19	CONV	5,25 ± 0,01	3,00	10,16	12,94	17,29	21,59	0,93
20	CONV	5,29 ± 0,01	3,00	13,69	12,14	18,13	21,82	0,98
21	CONV	6,12 ± 0,71	2,90	10,29	9,84	12,16	15,64	0,89
22	CONV	5,04 ± 0,03	3,00	12,13	11,51	15,31	19,15	0,93
23	CONV	5,01 ± 0,03	2,50	21,56	14,33	25,75	29,47	1,06
24	CONV	5,11 ± 0,01	3,00	19,50	14,45	24,59	28,52	1,04
25	CONV	4,95 ± 0,04	2,50	19,09	10,74	14,72	18,21	0,94
26	CONV	5,09 ± 0,01	2,50	17,71	9,52	12,20	15,47	0,91
28	CONV	4,97 ± 0,01	2,90	19,49	11,66	18,30	21,69	1,00
29	CONV	4,94 ± 0,01	3,00	23,07	12,27	18,84	22,48	0,99
30	CONV	4,89 ± 0,02	3,00	21,80	12,16	17,97	21,70	0,98
31	CONV	4,92 ± 0,00	2,70	22,05	12,00	18,09	21,71	0,99
32	CONV	5,08 ± 0,03	2,70	19,17	10,50	13,99	17,49	0,93
33	CONV	4,91 ± 0,00	2,90	21,00	12,22	18,61	22,26	0,99
34	CONV	4,92 ± 0,01	2,80	22,20	12,71	18,97	22,83	0,98
35	CONV	4,91 ± 0,01	2,70	19,20	11,12	15,40	19,00	0,95
36	CONV	4,85 ± 0,01	3,00	20,56	11,07	16,26	19,66	0,97
37	CONV	5,03 ± 0,05	3,10	18,44	10,23	14,09	17,41	0,94
38	CONV	4,96 ± 0,01	2,90	22,13	13,04	20,00	23,80	1,00
39	CONV	4,84 ± 0,03	3,20	24,07	14,84	24,53	28,67	1,03
40	CONV	4,65 ± 0,72	3,10	18,95	10,66	15,13	18,50	0,96
41	CONV	5,04 ± 0,08	2,30	20,33	11,06	16,77	20,09	0,99
42	CONV	4,96 ± 0,03	2,90	22,44	11,71	17,68	21,20	0,99
43	CONV	5,05 ± 0,01	2,70	16,46	9,70	14,59	17,52	0,98
44	CONV	5,08 ± 0,01	3,80	18,27	10,67	15,44	18,76	0,97
45	CONV	5,46 ± 0,05	3,10	16,85	9,79	13,19	16,43	0,93
<b>μ ± s</b>	<b>5,05 ± 0,27</b>	<b>2,89 ± 0,29</b>	<b>18,87 ± 3,74</b>	<b>11,65 ± 1,46</b>	<b>17,23 ± 3,55</b>	<b>20,81 ± 3,74</b>	<b>0,97 ± 0,04</b>	

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Sistemas de Cultivo (SC); <sup>3</sup> Sólidos solúveis totais (SST) expresso em °Brix. \* L\* indica a luminosidade (0 = preto e 100 = branco); \* "a" e "b" indicam as direções que a cor pode assumir (coordenadas de cromaticidade), sendo que (+ "a" = vermelho e - "a" = verde; + "b" = amarelo e - "b" = azul); C\*(croma) é utilizado para determinar o grau de diferença de uma tonalidade em comparação com uma cor cinza com a mesma leve; H\* indica o grau de tonalidade.

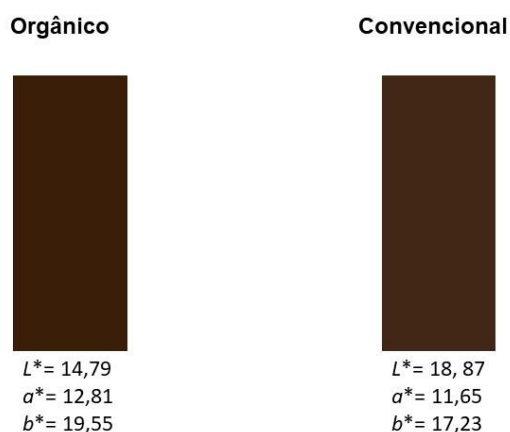
Os valores das análises de potencial hidrogeniônico (pH), relacionados na Tabela 18, mostram valores médios que variam de 5,05 a 5,21, valores estes aceitáveis para obtenção de uma bebida de qualidade, podendo ser observado que o sistema de cultivo que apresentou valores de maior média quantificada para a análise de pH foi o sistema de cultivo orgânico com o valor médio de 5,21.

O mesmo ocorreu para os valores médios da análise de sólidos solúveis totais, onde os extratos aquosos do sistema de cultivo orgânico apresentaram maiores valores para sólidos solúveis totais com média de 3,13 °Brix. Górnaś et al. (2016) correlacionam a quantidade de pH pelo grau de torra de cafés, e concluíram que quanto maior o grau de torra maiores eram os valores de pH.

Nesse sentido, os extratos orgânicos apresentaram maiores pH (5,21) conseqüentemente coloração mais escura ( $L^* = 14,79$ ) que os extratos convencionais. A Figura 15 mostra as médias de cada sistema de cultivo referente à análise de cor instrumental na escala CIELAB reforçando os resultados que foram apresentados na Tabela 18.

**Figura 15-** Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origem geográfica produzidos no Brasil

CIELAB  $L^*$   $a^*$   $b^*$  em cafés de sistema de cultivo orgânico e convencional



Os valores médios para as análises de cor instrumental com escala CIELAB (Figura 15) mostram que os extratos provenientes dos sistemas de cultivo orgânico apresentaram escala de luminosidade com valor médio de  $L^* = 14,79$ , menor valor quando comparado com o sistema de cultivo convencional, caracterizando um extrato de cor (marrom) escura. Os extratos provenientes do sistema de cultivo convencional

apresentaram coloração menos intensa, possibilitando perceber que os extratos apresentaram coloração marrom-claro devido aos seus elevados valores quantificados com valor médio de luminosidade de  $L^* = 18,87$ . De acordo com Wang e Lim (2015) os cafés com  $L^* = 20, 25$  e  $30$  podem ser considerados como cafés de torra escura (coloração escura), torra média (coloração média) e torra leve (coloração clara) respectivamente. Dessa forma, as médias apresentadas para cafés orgânicos e convencionais são considerados de coloração escura. Segundo Morales, Somoza e Fogliano (2012), um dos principais grupos de compostos que contribui para a coloração dos cafés torrados são as melanoidinas, que são produtos finais da reação de Maillard e são de grande importância para a capacidade antioxidante, propriedades antimicrobianas e diversos benefícios à saúde gastrointestinal que o café proporciona.

### **5.2.2 Comparação estatística entre os sistemas de cultivo**

Os valores médios quantificados e a comparação entre os sistemas de cultivo ORG e CONV em extratos de cafés encontram-se na Tabela 19. Foram verificadas diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ) para mais de 50% das variáveis de resposta, ou seja, 12 das 22 variáveis apresentaram diferença no nível de 5% entre os sistemas de cultivos.

Os dados apresentados na Tabela 19 sobre a quantidade de compostos fenólicos totais nos extratos aquosos dos sistemas orgânico e convencional, mostraram diferença estatística significativa entre as amostras com significância de  $p < 0,05$ . Sobressairam os extratos do sistema de cultivo convencional, pois, apresentaram valores médios maiores do que o sistema orgânico com média de 3325 mg GAE/L. Sabe-se que os compostos fenólicos são metabólitos secundários geralmente envolvidos na adaptação da planta a condições de estresse ambiental (FARAH et al., 2006). Estudos relacionam o alto conteúdo de fenólicos totais em frutos produzidos em sistemas convencionais principalmente devido às variedades e técnicas de fertilização utilizadas nesses sistemas (LATAIEF et al., 2016).

Lee et al. (2015) compararam qualidades de bulbos e compostos antioxidantes de cebolas nos sistemas orgânicos e convencionais, e concluíram que cebolas provindas de sistemas convencionais tiveram quantidades significativamente maiores de compostos fenólicos totais do que nas cebolas orgânicas. Lataief et al. (2016) em estudo onde comparou suco de *Citrus sinensis* L. em sistema orgânico e convencional



observaram a mesma tendência. Entretanto, para os cafés analisados, os extratos aquosos provenientes de sistema de cultivo orgânico diferenciaram estatisticamente com ( $p < 0,05$ ) para o conteúdo de flavonóis totais, e os valores quantificados foram superiores quando comparados ao sistema convencional, com média de 568 mgQE/L.

**Tabela 19-** Comparação dos valores entre as análises dos sistemas de cultivo ORG com o CONV pelo teste *t*

	<b>Análises</b>	<b>ORG (n = 19)</b>	<b>CONV (n = 26)</b>	<b>P-valor (homocedasticidade)</b>	<b>P-valor ( t-Student)</b>	<b>P-valor (Mann-Whitney)</b>
Classes Fenólicas	<b>Compostos fenólicos totais (mg GAE/L)</b>	<b>2362 ± 567</b>	<b>3325 ± 473</b>	<b>0,395</b>	<b>&lt;0,001</b>	-
	<b>Flavonóis (mg QE/L)</b>	<b>568 ± 81</b>	<b>492 ± 81</b>	<b>0,965</b>	<b>0,003</b>	-
	Flavonoides (mg CTE/L)	2818 ± 512	2964 ± 394	0,223	0,284	-
	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)	3038 ± 706	3407 ± 683	0,761	0,076	-
Atividade Antioxidante	DPPH (mg AAE/L)	1869 ± 200	1917 ± 196	0,903	0,424	-
	<b>Capacidade de Quelar Fe<sup>2+</sup> (mg EDTA/L)</b>	<b>1750 ± 1314</b>	<b>3506 ± 894</b>	<b>0,075</b>	<b>&lt;0,001</b>	-
	Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (mg GAE/L)	4265 ± 436	4290 ± 404	0,709	0,844	-
	<b>FRAP (mg AAE/L)</b>	<b>5604 ± 1202</b>	<b>6057 ± 717</b>	<b>0,018</b>	-	<b>0,006</b>
	Inibição da peroxidação lipídica (%)	12,0 ± 5,5	13,7 ± 5,4	0,896	0,305	-
Compostos individuais	<b>Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)</b>	<b>85,0 ± 32,6</b>	<b>126,3 ± 43,9</b>	<b>0,197</b>	<b>0,001</b>	-
	Ácido clorogênico (mg/L)	919,9 ± 363,6	1127,2 ± 375,3	0,905	0,071	-
	<b>Ácido cafeico (mg/L)</b>	<b>98,8 ± 14,6</b>	<b>73,7 ± 13,0</b>	<b>0,580</b>	<b>&lt;0,001</b>	-
	Ácido ferúlico (mg/L)	406,1 ± 86,3	364,4 ± 96,5	0,635	0,142	-
	<b>Ácido protocatecuico (mg/L)</b>	<b>176,0 ± 21,0</b>	<b>142,9 ± 46,9</b>	<b>0,001</b>	-	<b>&lt;0,001</b>
	Cafeína (mg/L)	1286 ± 207,9	1268 ± 280,5	0,193	0,814	-
Propriedades Físico- Químicas	<b>pH</b>	<b>5,21 ± 0,22</b>	<b>5,05 ± 0,27</b>	<b>0,362</b>	<b>0,035</b>	-
	<b>SST (°Brix)</b>	<b>3,13 ± 0,43</b>	<b>2,89 ± 0,29</b>	<b>0,073</b>	<b>0,030</b>	-
	<b>L*</b>	<b>14,79 ± 3,64</b>	<b>18,87 ± 3,74</b>	<b>0,928</b>	<b>0,001</b>	-
	<b>a*</b>	<b>12,80 ± 1,63</b>	<b>11,65 ± 1,46</b>	<b>0,598</b>	<b>0,017</b>	-
	<b>b*</b>	19,55 ± 4,19	17,23 ± 3,55	0,441	0,051	-
	<b>C*</b>	<b>23,40 ± 4,31</b>	<b>20,81 ± 3,74</b>	<b>0,507</b>	<b>0,037</b>	-
	<b>h*</b>	0,98 ± 0,06	0,97 ± 0,04	0,097	0,429	-

**Nota:** p<0,05 tem diferença estatística.

Quanto aos compostos fenólicos individuais analisados por cromatografia líquida, os extratos provenientes de sistemas de cultivo orgânico e convencional apresentaram diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) para os compostos individuais, ácido ferúlico, ácido protocatecuico e a quercetina-3-rutinosídeo correspondendo a 50% dos compostos individuais analisados, sendo que o ácido cafeico e o ácido protocatecuico quantificaram maiores valores para os extratos originários do sistema orgânico com média de 98,85 mg/L e 176,03 mg/L. Já os extratos provenientes do sistema convencional mostraram maiores valores para o composto (quercetina-3-rutinosídeo) com média de 126,3 mg/L.

A comparação estatística nos extratos aquosos de sistemas de cultivo orgânico e convencional frente a atividade antioxidante *in vitro*, pode-se observar na Tabela 19 que apenas as análises de capacidade de quelar  $Fe^{2+}$  (CQ) e poder antioxidante de redução do ferro (FRAP) apresentaram diferença estatística significativa com  $p < 0,05$ . Os maiores valores para atividade antioxidante foram constatados nos extratos de sistema de cultivo convencional tanto para a capacidade de quelar  $Fe^{2+}$  (CQ), quanto para o poder antioxidante de redução do ferro (FRAP) com valores  $3506 \pm 894$  mg EDTA/L e  $6057 \pm 717$  mg AAE/L, respectivamente.

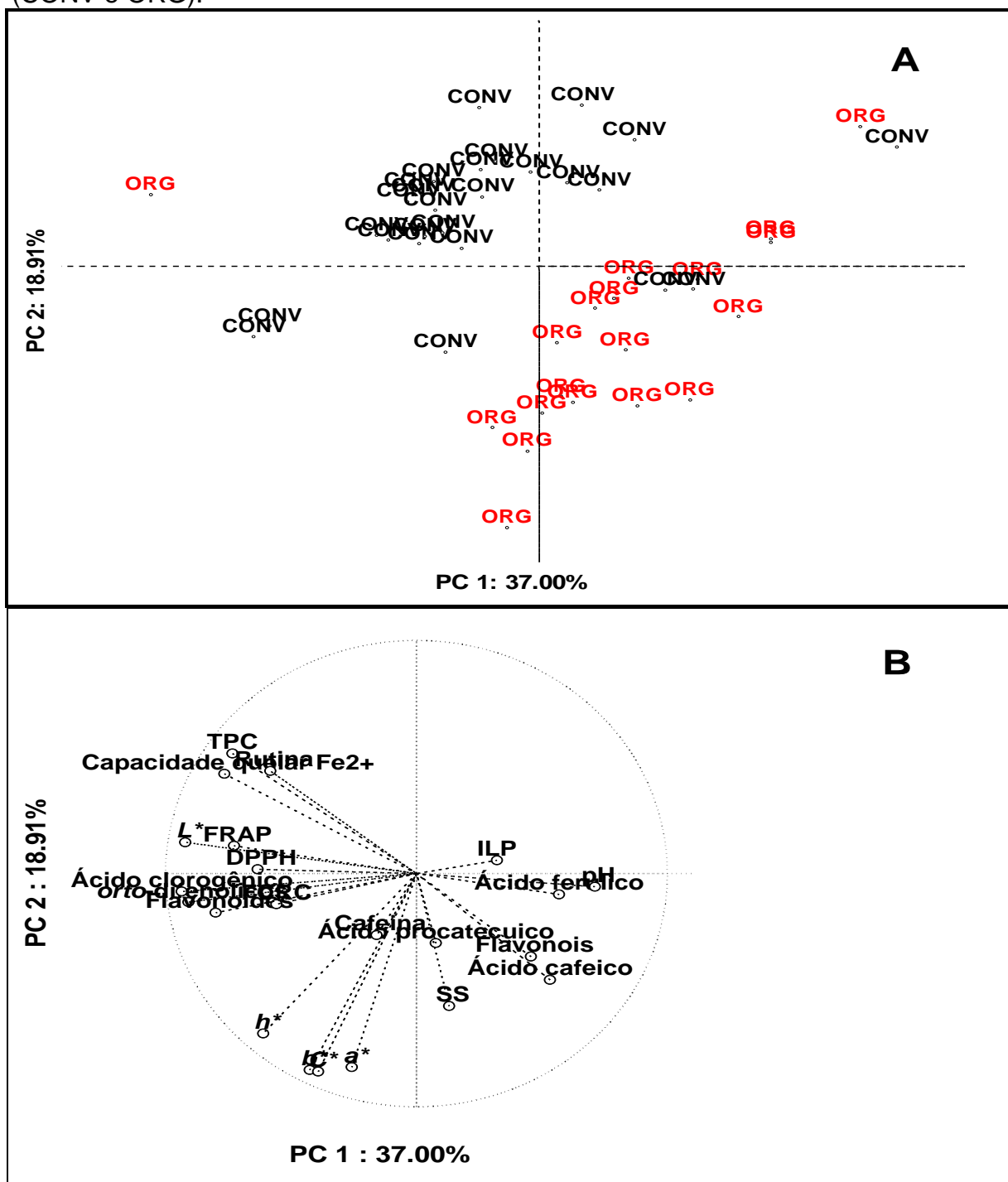
Já para as análises de propriedades físico-químicas nos extratos de cafés originários dos sistemas orgânico e convencional, pode-se perceber que os valores para pH e sólidos solúveis totais apresentaram diferença estatística significativa entre os extratos com  $p < 0,05$  onde os cafés provenientes do sistema orgânico foram os que continham os maiores valores para as duas análises com valores de pH de 5,21 e sólidos solúveis totais de 3,13 °Brix.

Os extratos aquosos de sistema de cultivo orgânico e convencional apresentaram cor instrumental na escala CIELAB diferentes estatisticamente entre os extratos com  $p < 0,05$  onde a luminosidade ( $L^*$ ), as coordenadas de cromaticidade ( $a^*$ ,  $b^*$ ) e o croma ( $C^*$ ) foram as escalas que não similarizaram nos extratos. A média da escala CIELAB para cada extrato que diferenciaram estatisticamente foi de  $L^* = 14,79$ ,  $a^* = 12,80$  e,  $C^* = 23,40$  para os cafés orgânicos caracterizando-os como extratos de aparência mais escura, e  $L^* = 18,87$ ,  $a^* = 11,65$  e,  $C^* = 20,81$  para os cafés convencionais com cores mais claras.

### 5.2.3 Análise exploratória e classificação dos sistemas de cultivo.

Devido ao grande número de variáveis de resposta as quais foram analisadas em todos os 45 extratos aquosos de café (CONV = 26 e ORG = 19), uma projeção multivariada das amostras foi representada graficamente (PC1 por PC2), e os resultados são mostrados na Figura 16.

**Figura 16-** Análise por PCA em extratos de café em sistemas de cultivo distintos (CONV e ORG).



A análise exploratória por componentes principais (Figura 16A) mostrou uma nítida separação dos extratos aquosos de cafés originados dos sistemas convencionais e orgânicos onde PC1 e PC2 descreveram 55% da variação total dos dados. As maiores quantidades de amostras de cada sistema de cultivo formaram grupos na projeção, permitindo assim distingui-los. Usando a análise de fator de cargas (Figura 16B) em conjunto com a Figura 16A, é possível observar que os cafés convencionais apresentaram a maior quantidade de compostos fenólicos totais, quercetina-3-rutinosídeo, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , FRAP e luminosidade.

No estudo de Gordillo-Delgado et al. (2012), os autores apresentaram resultados de discriminância superiores (PC1 e PC2 = 84%) para cafés orgânicos e convencionais utilizando espectrofotometria fotoacústica FTIR (PAS) e quimiometria, permitindo identificar algumas bandas de absorção que possibilitaram a discriminação entre os dois sistemas de cultivo. Consonni, Polla e Cagliani (2018), encontraram resultados semelhantes aos do presente estudo quando analisaram cafés de diferentes origens geográficas com diferentes tipos de torra em sistemas orgânicos e convencionais usando a técnica de  $^1H$ -RMN combinado com quimiometria. Monteiro et al. (2018) utilizaram NIR e PTR-MS e não conseguiram distinguir cafés cultivados por diferentes sistemas de cultivo através da PCA. Nesse sentido, os dados explorados possibilitaram mostrar que as propriedades metabólicas do café são fatores significativos quanto à identificação de sistemas de cultivo de cafés.

Os resultados da autenticação de cafés brasileiros cultivados sob sistema orgânico e convencional baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA estão descritos na Tabela 20.

**Tabela 20-** Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA.

Fator: Sistemas de cultivo	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (% classificação correta)	
	Calibração	Validação Externa
ORG (n = 19)	95	100
CONV (n = 26)	88	92

**Nota:** Sistema de cultivo orgânico (ORG); Sistema de cultivo convencional (CONV).

A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a autenticação dos extratos aquosos de cafés provenientes de sistemas de cultivo orgânico e convencional, onde

foi possível a observação da performance do modelo PLS-DA. As amostras de cafés originárias dos sistemas de cultivos orgânicos (ORG) e convencional (CONV) foram bem discriminadas, portanto, bem preditas. As performances de calibração do modelo PLS-DA foram todas superiores a 80%, mostrando resultado de 95% para os ORG e 88% para os CONV.

Enquanto a validação do modelo PLS-DA ressaltou que as amostras ORG foram as únicas a serem todas discriminadas (100%) e os valores preditos das amostras CONV mostraram valores de discriminância de 92% reforçando a alta sensibilidade do modelo. Portanto, o modelo de classificação obtido por PLS-DA foi eficiente na autenticação das amostras, sendo que as variáveis discriminantes foram compostos fenólicos totais, ácido cafeico, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , coordenada de cromaticidade ( $a^*$ ) e o grau de croma ( $C^*$ ). O estudo de diferenciação de café orgânico e convencional por espectrometria de  $^1H$ -RMN escrito por Consonni, Polla e Cagliani (2018) mostram separação razoavelmente clara dos sistemas de cultivo quando utilizaram a PLS-DA [boa capacidade preditiva ( $R^2 X = 45,1\%$ ,  $R^2 Y = 75,3\%$  e  $Q^2 = 53,6\%$ )]. De acordo com os mesmos autores, a fração de metabólito solúvel em água contém as informações necessárias para distinguir amostras orgânicas e convencionais de café. Monteiro et al. (2018) obtiveram resultados satisfatórios na classificação de cafés brasileiros usando NIRS (ORG = 80%, CONV = 87%) e PTR-MS (ORG = 100%, CONV = 75%).

### 5.3 EFEITO DA ORIGEM BOTÂNICA DE CAFÉ

#### 5.3.1 Resultados descritivos das origens botânicas

- Composição fenólica (Classes fenólicas)

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) para as análises de classes fenólicas (compostos fenólicos totais, flavonóis, flavonoides, *orto*-difenólicos) de extratos de cafés 100% *Coffea arabica* e *blends* foram apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21-** Valores médios das classes fenólicas nos extratos de café *Coffea arabica* e blends

(continua)

A <sup>1</sup>	Origem botânica	Classes fenólicas			
		CFT <sup>2</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg) QE/L)	Flavonoides (mg) CTE/L)	orto-Difenólicos (mg) ACE/L)
1	<i>C.arabica</i>	2043 ± 81	451 ± 28	2562 ± 6	2363 ± 129
2	<i>C.arabica</i>	2214 ± 77	544 ± 17	2814 ± 92	3166 ± 119
3	<i>C.arabica</i>	2166 ± 28	489 ± 11	1650 ± 118	1662 ± 158
4	<i>C.arabica</i>	2298 ± 29	739 ± 11	3062 ± 101	3133 ± 100
5	<i>C.arabica</i>	2196 ± 24	706 ± 16	2040 ± 76	2257 ± 76
7	<i>C.arabica</i>	2250 ± 40	663 ± 9	3399 ± 70	3098 ± 146
8	<i>C.arabica</i>	2331 ± 4	652 ± 36	2982 ± 70	3554 ± 48
9	<i>C.arabica</i>	2260 ± 36	563 ± 17	3448 ± 325	4175 ± 159
10	<i>C.arabica</i>	2243 ± 40	534 ± 37	2678 ± 189	3547 ± 68
11	<i>C.arabica</i>	2290 ± 28	574 ± 16	2969 ± 135	3295 ± 102
12	<i>C.arabica</i>	2253 ± 17	490 ± 31	3349 ± 327	3428 ± 192
13	<i>C.arabica</i>	2152 ± 47	603 ± 44	2400 ± 205	2299 ± 41
14	<i>C.arabica</i>	2237 ± 52	593 ± 3	2661 ± 114	2881 ± 105
15	<i>C.arabica</i>	2351 ± 9	626 ± 53	2437 ± 142	2247 ± 134
16	<i>C.arabica</i>	2220 ± 26	467 ± 31	2460 ± 193	2820 ± 123
17	<i>C.arabica</i>	2198 ± 63	537 ± 27	3181 ± 179	3177 ± 107
18	<i>C.arabica</i>	2306 ± 50	520 ± 22	2757 ± 130	3208 ± 152
19	<i>C.arabica</i>	2306 ± 44	685 ± 64	2486 ± 92	2587 ± 60
20	<i>C.arabica</i>	2298 ± 19	553 ± 17	2711 ± 137	2717 ± 52
21	<i>C.arabica</i>	2449 ± 48	544 ± 8	1974 ± 85	1355 ± 73
22	<i>C.arabica</i>	3188 ± 66	614 ± 53	2556 ± 206	2954 ± 184
23	<i>C.arabica</i>	3740 ± 90	495 ± 25	3247 ± 291	4033 ± 45
24	<i>C.arabica</i>	4073 ± 112	527 ± 10	2942 ± 111	3350 ± 141
25	<i>C.arabica</i>	2946 ± 122	523 ± 20	3181 ± 143	3898 ± 265
26	<i>C.arabica</i>	3358 ± 26	551 ± 30	2377 ± 25	2879 ± 49
27	<i>C.arabica</i>	4683 ± 37	480 ± 13	3776 ± 154	4647 ± 199
28	<i>C.arabica</i>	3198 ± 160	435 ± 23	3323 ± 288	3255 ± 86
29	<i>C.arabica</i>	3326 ± 69	411 ± 23	3389 ± 183	4356 ± 325
30	<i>C.arabica</i>	3422 ± 52	408 ± 11	3042 ± 295	3625 ± 192
31	<i>C.arabica</i>	3473 ± 32	392 ± 22	3303 ± 307	3471 ± 217
32	<i>C.arabica</i>	3979 ± 130	508 ± 16	2890 ± 186	3041 ± 32

**Tabela 21-** Valores médios das classes fenólicas nos extratos de café *Coffea arabica* e *blends*

(conclusão)

A <sup>1</sup>	Origem botânica	Classes fenólicas			
		CFT <sup>2</sup> (mg GAE/L)	Flavonóis (mg QE/L)	Flavonoides (mg CTE/L)	orto-Difenólicos (mg ACE/L)
33	<i>C.arabica</i>	3040 ± 90	481 ± 4	3395 ± 139	3848 ± 200
34	<i>C.arabica</i>	3245 ± 103	469 ± 8	3085 ± 105	3496 ± 233
35	<i>C.arabica</i>	3567 ± 36	440 ± 8	3230 ± 124	3531 ± 317
36	<i>C.arabica</i>	3013 ± 119	437 ± 10	2853 ± 269	3575 ± 41
37	<i>C.arabica</i>	3164 ± 35	426 ± 6	3081 ± 192	3610 ± 280
38	<i>C.arabica</i>	3281 ± 59	388 ± 8	2870 ± 141	3675 ± 127
39	<i>C.arabica</i>	3683 ± 46	398 ± 10	3696 ± 261	4853 ± 40
41	<i>C.arabica</i>	3147 ± 13	373 ± 3	2860 ± 175	3884 ± 293
42	<i>C.arabica</i>	3616 ± 138	483 ± 6	2979 ± 214	3727 ± 182
43	<i>C.arabica</i>	3452 ± 70	508 ± 21	2341 ± 131	2866 ± 174
	<b>μ ± s</b>	<b>2870 ± 678</b>	<b>519 ± 91</b>	<b>2889 ± 460</b>	<b>3249 ± 734</b>
6	<i>Blends</i>	2184 ± 29	555 ± 34	2916 ± 281	2771 ± 92
40	<i>Blends</i>	3742 ± 147	536 ± 20	3240 ± 175	3386 ± 88
44	<i>Blends</i>	4030 ± 71	624 ± 12	3336 ± 199	4000 ± 148
45	<i>Blends</i>	3708 ± 102	581 ± 14	2685 ± 279	2597 ± 62
	<b>μ ± s</b>	<b>3416 ± 834</b>	<b>574 ± 38</b>	<b>3044 ± 299</b>	<b>3189 ± 638</b>

**Nota:**<sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Compostos fenólicos totais (CFT). CFT expresso em mg de ácido gálico equivalente por litro; Flavonóis expresso em mg de quercetina equivalente por litro; Flavonoides expresso em mg de catequina equivalente por litro; orto-difenólicos expresso em mg de ácido clorogênico equivalente por litro.

Observou-se na Tabela 21 que as análises de compostos fenólicos por métodos espectrofotométricos, especificamente os compostos fenólicos totais (CFT), flavonóis e flavonoides apresentaram os maiores valores nos extratos aquosos de *blends*, onde alcançaram valores de 3416 ± 834 mg GAE/L para o método de compostos fenólicos totais, 574 ± 38 mg QE/L para o método de flavonóis totais e 3044 ± 299 mg CTE/L para o método de flavonoides totais, correspondendo os três métodos 75% das análises relacionadas a quantificação dos compostos fenólicos.

Os resultados foram semelhantes aos encontrados por Contreras-Calderón et al. (2016) onde estudaram cafés de mercados Colombianos e obtiveram valores médios para os compostos fenólicos totais de 32,38 mg GAE/g. Segundo o estudo de Al-Dhabia, Ponmurugan e Jeganathan (2017) os resultados para compostos fenólicos



e flavonoides totais de 29 amostras de cafés de mercados da Índia foram próximos para os extratos de origens botânicas desse estudo (CFT = 34,26 mg GAE/g, Flavonoides = 4,39 mg QE/g).

Os extratos oriundos de amostras 100% *Coffea arabica* apresentaram valores médios superiores para o método de conteúdo de *orto*-difenólicos quando comparado com os *blends* com média de  $3249 \pm 734$  mg CAE/L.

- Composição química dos compostos fenólicos e cafeína por CLAE

Os dados referentes aos compostos individuais identificados e quantificados por cromatografia líquida, ácido protocatecuico, ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido ferúlico, quercetina-3-rutinosídeo e a cafeína estão listados na Tabela 22 com média e desvios padrão.

**Tabela 22-** Valores médios dos compostos individuais dos extratos de origens botânicas distintas

(continua)

A <sup>1</sup>	O <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3- rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
1	<i>C. arabica</i>	152,3 ± 0,2	688,5 ± 0,2	108,9 ± 0,7	332,8 ± 0,3	108,2 ± 0,9	1074 ± 77,9
2	<i>C. arabica</i>	191,9 ± 0,1	912,8 ± 0,1	110,8 ± 0,7	338,3 ± 0,2	121,4 ± 0,6	1124 ± 92,7
3	<i>C. arabica</i>	183,8 ± 0,1	385,0 ± 0,4	95,4 ± 0,2	376,6 ± 0,4	59,8 ± 0,6	876,3 ± 21,7
4	<i>C. arabica</i>	204,0 ± 0,3	1047 ± 0,1	102,5 ± 0,0	266,4 ± 0,1	68,2 ± 0,2	1184 ± 32,5
5	<i>C. arabica</i>	173,2 ± 0,2	515,1 ± 0,3	96,1 ± 0,4	395,8 ± 0,5	64,4 ± 1,6	1154 ± 51,0
7	<i>C. arabica</i>	152,0 ± 2,3	628,9 ± 0,2	98,9 ± 0,4	495,3 ± 0,7	69,3 ± 1,1	1429 ± 38,4
8	<i>C. arabica</i>	215,8 ± 0,7	1210 ± 0,1	108,0 ± 0,8	424,6 ± 0,2	71,3 ± 3,6	1323 ± 13,2
9	<i>C. arabica</i>	164,4 ± 0,1	1142 ± 0,1	104,0 ± 0,9	547,4 ± 0,7	73,8 ± 0,7	1810 ± 57,1
10	<i>C. arabica</i>	208,5 ± 0,0	1308 ± 0,0	112,6 ± 0,3	338,3 ± 0,8	67,0 ± 0,2	1342 ± 61,0
11	<i>C. arabica</i>	164,7 ± 2,9	945,8 ± 0,1	101,1 ± 0,4	421,5 ± 0,2	73,2 ± 3,7	1200 ± 42,3
12	<i>C. arabica</i>	179,5 ± 0,1	1239 ± 0,1	121,8 ± 0,3	444,9 ± 0,0	72,5 ± 0,7	1243 ± 85,6
13	<i>C. arabica</i>	162,5 ± 0,1	453,1 ± 0,3	92,8 ± 0,4	467,1 ± 0,2	109,6 ± 0,8	1178 ± 28,5
14	<i>C. arabica</i>	189,8 ± 0,4	814,5 ± 0,1	104,1 ± 0,3	407,0 ± 0,9	65,8 ± 0,1	1308 ± 44,4
15	<i>C. arabica</i>	154,1 ± 0,0	456,4 ± 0,3	90,6 ± 0,4	561,2 ± 0,3	70,9 ± 0,9	1371 ± 66,2
16	<i>C. arabica</i>	171,6 ± 1,5	946,4 ± 0,1	101,5 ± 0,4	361,6 ± 0,9	59,2 ± 1,1	1108 ± 6,4
17	<i>C. arabica</i>	168,1 ± 0,2	991,2 ± 0,1	92,1 ± 0,4	480,8 ± 0,1	67,9 ± 3,5	1426 ± 19,9
18	<i>C. arabica</i>	172,0 ± 0,0	1126 ± 0,1	65,0 ± 0,6	385,5 ± 0,2	66,5 ± 3,4	1450 ± 68,2
19	<i>C. arabica</i>	139,0 ± 0,0	1861 ± 0,1	62,8 ± 0,5	227,4 ± 0,9	163,1 ± 5,1	1228 ± 70,3

**Tabela 22-** Valores médios dos compostos individuais dos extratos de origens botânicas distintas

(conclusão)

A <sup>1</sup>	V <sup>2</sup>	Compostos individuais					
		PCA <sup>3</sup> (mg/L)	CQA <sup>4</sup> (mg/L)	CA <sup>5</sup> (mg/L)	FA <sup>6</sup> (mg/L)	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	Cafeína (mg/L)
20	<i>C. arabica</i>	91,9 ± 0,2	532,6 ± 0,3	74,9 ± 0,8	417,9 ± 0,2	49,5 ± 2,2	1292 ± 13,5
21	<i>C. arabica</i>	94,4 ± 0,0	622,8 ± 0,1	79,8 ± 0,9	398,9 ± 0,2	50,7 ± 2,3	1338 ± 11,8
22	<i>C. arabica</i>	134,1 ± 5,1	215,7 ± 0,6	85,8 ± 0,4	600,5 ± 0,8	59,7 ± 3,2	1010 ± 10,0
23	<i>C. arabica</i>	66,3 ± 0,8	904,3 ± 0,1	62,7 ± 0,7	287,0 ± 0,7	114,2 ± 4,8	1350 ± 72,2
24	<i>C. arabica</i>	143,6 ± 0,2	1608 ± 0,1	62,4 ± 0,5	304,9 ± 0,2	155,3 ± 5,3	1264 ± 8,6
25	<i>C. arabica</i>	140,9 ± 0,0	1121 ± 0,1	88,4 ± 0,4	361,6 ± 0,9	65,4 ± 3,3	1368 ± 21,7
26	<i>C. arabica</i>	145,6 ± 0,1	1227 ± 0,1	91,4 ± 0,4	364,3 ± 0,2	155,6 ± 5,4	1178 ± 55,7
27	<i>C. arabica</i>	146,8 ± 0,3	813,7 ± 0,1	92,7 ± 0,9	448,7 ± 0,0	169,1 ± 5,5	1344 ± 93,0
28	<i>C. arabica</i>	152,5 ± 0,3	1249 ± 0,1	64,8 ± 0,6	308,5 ± 0,1	57,5 ± 2,9	1373 ± 60,6
29	<i>C. arabica</i>	142,2 ± 0,1	1475 ± 0,1	62,1 ± 0,3	327,9 ± 0,2	161,7 ± 5,4	1534 ± 79,2
30	<i>C. arabica</i>	155,6 ± 0,1	1378 ± 0,0	61,5 ± 0,8	288,7 ± 0,7	139,2 ± 0,9	1124 ± 83,8
31	<i>C. arabica</i>	147,1 ± 0,3	1337 ± 0,1	61,3 ± 0,1	289,0 ± 0,2	140,1 ± 0,5	1162 ± 70,1
32	<i>C. arabica</i>	94,6 ± 0,1	940,7 ± 0,1	84,0 ± 0,4	336,3 ± 0,1	156,7 ± 0,2	1139 ± 7,7
33	<i>C. arabica</i>	144,4 ± 0,4	1449 ± 0,0	61,6 ± 0,6	303,1 ± 0,2	147,8 ± 5,3	1251 ± 55,4
34	<i>C. arabica</i>	141,2 ± 0,1	1150 ± 0,1	64,1 ± 0,6	314,6 ± 0,8	142,6 ± 5,2	1186 ± 41,7
35	<i>C. arabica</i>	149,6 ± 0,2	1415 ± 0,1	61,6 ± 0,6	362,6 ± 0,4	64,8 ± 3,1	1193 ± 68,5
36	<i>C. arabica</i>	152,6 ± 0,2	1340 ± 0,1	95,4 ± 0,4	401,0 ± 0,9	177,7 ± 5,3	1312 ± 63,6
37	<i>C. arabica</i>	136,9 ± 0,4	1103 ± 0,1	90,6 ± 0,4	489,9 ± 0,6	123,6 ± 4,9	1359 ± 45,8
38	<i>C. arabica</i>	128,9 ± 0,2	1372 ± 0,1	62,1 ± 0,6	350,2 ± 0,2	159,6 ± 5,4	1393 ± 44,0
39	<i>C. arabica</i>	150,4 ± 0,1	1854 ± 0,0	62,6 ± 0,6	408,9 ± 0,5	199,7 ± 5,7	1403 ± 60,8
41	<i>C. arabica</i>	154,0 ± 0,3	1362 ± 0,0	84,8 ± 0,5	295,0 ± 0,2	135,7 ± 5,1	98,6 ± 6,1
42	<i>C. arabica</i>	138,7 ± 0,2	1292 ± 0,1	61,7 ± 0,6	307,0 ± 0,7	150,4 ± 5,3	1314 ± 20,4
43	<i>C. arabica</i>	318,5 ± 0,5	789,0 ± 0,1	84,3 ± 0,4	373,1 ± 0,2	93,5 ± 4,4	1226 ± 33,1
<b>μ ± s</b>		<b>156,5 ± 39,7</b>	<b>1054 ± 387,3</b>	<b>84,6 ± 18,3</b>	<b>380,8 ± 83,2</b>	<b>105,4 ± 44,2</b>	<b>1245 ± 240,3</b>
6	<i>Blends</i>	197,4 ± 0,2	809,8 ± 0,1	108,9 ± 0,4	443,9 ± 0,2	163,8 ± 1,2	1604 ± 3,3
40	<i>Blends</i>	225,8 ± 0,1	1190 ± 0,1	61,6 ± 0,6	113,8 ± 0,0	111,2 ± 4,8	1599 ± 104,8
44	<i>Blends</i>	130,6 ± 0,3	1064 ± 0,1	90,3 ± 0,4	498,0 ± 0,2	169,5 ± 5,5	1627 ± 51,0
45	<i>Blends</i>	88,0 ± 0,3	502,5 ± 0,1	64,7 ± 0,5	523,3 ± 0,3	133,2 ± 5,1	1529 ± 85,2
<b>μ ± s</b>		<b>160,5 ± 62,6</b>	<b>891,6 ± 303,9</b>	<b>81,4 ± 22,4</b>	<b>394,8 ± 190,2</b>	<b>144,4 ± 27,3</b>	<b>1589 ± 42,4</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Origem botânica (O); <sup>3</sup> Ácido protocatecuico (PCA); <sup>4</sup> Ácido clorogênico (CQA); <sup>5</sup> Ácido cafeíco (CA); <sup>6</sup> Ácido ferúlico (FA).

Os valores médios para os compostos fenólicos individuais quantificados entre os extratos de origens botânicas *Coffea arabica* e *blends* apresentados na Tabela 22 possibilitaram constatar que os extratos de *blends* foram os que apresentaram os

maiores valores médios para os compostos fenólicos individuais, sendo o ácido protocatecuico com média de 160,5 mg/L, o ácido ferúlico com média de 394,8 mg/L, quercetina-3-rutinosídeo com média de 144,4 mg/L e a cafeína com média de 1589 mg/L. Al-Dhabi, Ponmurugan e Jeganathan (2017) avaliaram 29 amostras de cafés nos mercados da Índia e observaram valores médios com menor quantificação para o ácido protocatecuico ( $\mu = 0,5$  mg/g). Dessa mesma maneira o conteúdo do ácido ferúlico analisado em cafés da América do Sul por Alonso-Salces et al. (2009) foram abaixo do que os quantificados nesse estudo, entretanto, para os mesmos autores, os conteúdos de cafeína foram próximos aos quantificados com média de 14924 mg/kg.

Nos compostos quantificados, especificamente os ácidos clorogênicos e ácidos cafeicos, apresentaram valores com maior quantificação nos extratos de espécie *Coffea arabica* com valores médios de 1054 mg/L e 84,63 mg/L respectivamente. Belguidoum et al. (2014) ao analisarem cafés *Coffea arabica* torrados dos mercados da Argélia, encontraram valores semelhantes aos do presente estudo de 1184 mg/100 g do ácido clorogênio e 84,63 mg/100 g do ácido cafeico. O estudo de Rubach et al. (2014) quantificaram valores próximos ao do presente trabalho para os compostos individuais especificamente para o ácido clorogênico (1126 mg/L).

- Atividade antioxidante *in vitro* de cafés de origem botânica *Coffea arabica* e *blends*.

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) para as análises de atividade antioxidante *in vitro* (DPPH, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, FRAP e peroxidação lipídica) de extratos de cafés 100% *Coffea arabica* e *blends* (misturas de espécies) estão apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23-** Valores médios das análises de atividade antioxidante *in vitro* dos extratos de origens botânicas distintas

(continua)

A <sup>1</sup>	Origem botânica	Atividade antioxidante <i>in vitro</i>				
		DPPH <sup>2</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>3</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>4</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>5</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>6</sup> (%)
1	<i>C. arabica</i>	1490 ± 49	1307 ± 136	3748 ± 197	4179 ± 196	0
2	<i>C. arabica</i>	1865 ± 87	1689 ± 129	4511 ± 98	5614 ± 146	15,3 ± 0,9

**Tabela 23-** Valores médios das análises de atividade antioxidante *in vitro* dos extratos de origens botânicas distintas

(continuação)

A <sup>1</sup>	Origem botânica	Atividade antioxidante <i>in vitro</i>				
		DPPH <sup>2</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>3</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>4</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>5</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>6</sup> (%)
3	<i>C. arabica</i>	1675 ± 73	833 ± 200	3812 ± 223	4503 ± 154	21,0 ± 0,9
4	<i>C. arabica</i>	2293 ± 64	1817 ± 102	5083 ± 364	7579 ± 142	17,3 ± 0,5
5	<i>C. arabica</i>	1757 ± 34	1642 ± 118	3969 ± 140	5643 ± 50	12,4 ± 0,9
7	<i>C. arabica</i>	1806 ± 278	1595 ± 73	4276 ± 282	5151 ± 84	5,9 ± 0,2
8	<i>C. arabica</i>	2120 ± 125	1023 ± 69	4914 ± 208	6225 ± 163	10,4 ± 0,5
9	<i>C. arabica</i>	1973 ± 256	1707 ± 45	4296 ± 385	5606 ± 199	4,8 ± 0,5
10	<i>C. arabica</i>	1871 ± 89	1298 ± 205	4403 ± 49	5631 ± 353	6,3 ± 0,7
11	<i>C. arabica</i>	1894 ± 214	1772 ± 47	4432 ± 127	5614 ± 191	13,0 ± 1,5
12	<i>C. arabica</i>	1941 ± 181	1784 ± 31	3775 ± 93	4995 ± 308	17,3 ± 1,0
13	<i>C. arabica</i>	1753 ± 114	1322 ± 238	3665 ± 280	4597 ± 191	17,4 ± 1,0
14	<i>C. arabica</i>	1773 ± 108	1310 ± 90	4234 ± 279	5274 ± 292	9,3 ± 0,4
15	<i>C. arabica</i>	1816 ± 91	1002 ± 144	3773 ± 330	5389 ± 109	11,6 ± 0,5
16	<i>C. arabica</i>	1806 ± 62	1698 ± 67	4054 ± 254	4806 ± 31	18,3 ± 0,9
17	<i>C. arabica</i>	1835 ± 227	1615 ± 107	4271 ± 313	5241 ± 169	14,0 ± 1,0
18	<i>C. arabica</i>	1728 ± 126	1758 ± 14	4090 ± 320	5487 ± 169	12,0 ± 0,9
19	<i>C. arabica</i>	1757 ± 89	1589 ± 78	4596 ± 124	5430 ± 223	11,7 ± 0,5
20	<i>C. arabica</i>	1743 ± 163	1778 ± 80	4000 ± 277	4843 ± 195	14,6 ± 1,0
21	<i>C. arabica</i>	1720 ± 73	2552 ± 180	3240 ± 139	4641 ± 208	17,6 ± 0,3
22	<i>C. arabica</i>	1972 ± 78	3452 ± 45	4357 ± 161	5934 ± 310	10,9 ± 1,2
23	<i>C. arabica</i>	2171 ± 96	4848 ± 90	4826 ± 107	6516 ± 39	5,7 ± 0,1
24	<i>C. arabica</i>	2257 ± 37	5209 ± 78	4073 ± 249	7174 ± 170	6,4 ± 1,0
25	<i>C. arabica</i>	2365 ± 24	3903 ± 180	4666 ± 140	5360 ± 167	8,7 ± 0,8
26	<i>C. arabica</i>	2156 ± 106	3422 ± 187	4366 ± 80	6132 ± 182	10,8 ± 0,8
27	<i>C. arabica</i>	2813 ± 175	7025 ± 94	5002 ± 98	9591 ± 400	5,9 ± 0,6
28	<i>C. arabica</i>	2813 ± 175	3618 ± 316	4269 ± 240	5760 ± 147	16,9 ± 0
29	<i>C. arabica</i>	2530 ± 40	3835 ± 95	4073 ± 28	5970 ± 184	6,6 ± 0,6
30	<i>C. arabica</i>	2205 ± 78	4578 ± 238	4022 ± 206	6281 ± 349	7,2 ± 0,6
31	<i>C. arabica</i>	1886 ± 169	4113 ± 138	3672 ± 202	6524 ± 106	12,9 ± 0,5
32	<i>C. arabica</i>	2167 ± 137	4488 ± 468	4489 ± 387	7449 ± 288	16,8 ± 0,3
33	<i>C. arabica</i>	1679 ± 7	2890 ± 223	4308 ± 49	5469 ± 127	15,8 ± 1
34	<i>C. arabica</i>	2018 ± 128	3182 ± 413	4728 ± 73	5982 ± 156	18,5 ± 1,6
35	<i>C. arabica</i>	1929 ± 158	3257 ± 361	5000 ± 104	6370 ± 241	21,3 ± 1,1
36	<i>C. arabica</i>	2558 ± 143	4263 ± 781	3958 ± 230	5404 ± 144	19,2 ± 0,9
37	<i>C. arabica</i>	2134 ± 52	3678 ± 325	4066 ± 398	5776 ± 140	14,2 ± 0,5

**Tabela 23-** Valores médios das análises de atividade antioxidante *in vitro* dos extratos de origens botânicas distintas

(conclusão)

A <sup>1</sup>	Origem botânica	Atividade antioxidante <i>in vitro</i>				
		DPPH <sup>2</sup> (mg AAE/L)	CQ <sup>3</sup> (mg EDTAE/L)	CRF <sup>4</sup> (mg GAE/L)	FRAP <sup>5</sup> (mg AAE/L)	IPL <sup>6</sup> (%)
38	<i>C. arabica</i>	1978 ± 13	4458 ± 526	4418 ± 136	5901 ± 205	9,5 ± 0,5
39	<i>C. arabica</i>	1494 ± 20	3768 ± 234	4494 ± 316	6928 ± 328	10,1 ± 0,9
41	<i>C. arabica</i>	2279 ± 184	2389 ± 227	3845 ± 213	5214 ± 84	14,4 ± 0,9
42	<i>C. arabica</i>	1781 ± 146	3047 ± 119	4244 ± 233	5942 ± 85	8,8 ± 0,5
43	<i>C. arabica</i>	1643 ± 56	3317 ± 369	3958 ± 26	5962 ± 42	26,4 ± 1,2
	<b>μ ± s</b>	<b>1898 ± 198</b>	<b>2776 ± 1418</b>	<b>4243 ± 409</b>	<b>5807 ± 968</b>	<b>12,6 ± 5,4</b>
6	<i>Blends</i>	1788 ± 111	1055 ± 89	4721 ± 290	5356 ± 99	15,2 ± 0,6
40	<i>Blends</i>	2625 ± 156	3693 ± 364	4689 ± 187	6580 ± 122	11,4 ± 1,2
44	<i>Blends</i>	2111 ± 85	3467 ± 364	4914 ± 373	7368 ± 160	16,3 ± 1,3
45	<i>Blends</i>	2245 ± 115	2357 ± 341	4261 ± 126	6560 ± 116	22,8 ± 1,3
	<b>μ ± s</b>	<b>1883 ± 218</b>	<b>2643 ± 1209</b>	<b>4646 ± 275</b>	<b>6466 ± 830</b>	<b>16,4 ± 4,7</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) expresso em mg de ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>3</sup> Capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> (CQ) expresso em mg de ácido etilendiamino tetraacético equivalente por litro; <sup>4</sup> Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (CRF) resultados expressos em mg de quercetina equivalente por litro. <sup>5</sup> Potência antioxidante de redução do ferro (FRAP) expresso em mg ácido ascórbico equivalente por litro; <sup>6</sup> Inibição da peroxidação lipídica (IPL) expresso em % de inibição.

A Tabela 23 apresentou os valores médios de cada variedade referente à atividade antioxidante *in vitro* e possibilitou constatar que os extratos de variedade *blends* foram os que obtiveram maiores quantidades de métodos (60%) com maiores valores médios. Os métodos antioxidantes *in vitro* com maiores valores apresentados na variedade *blend* foram, capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (CRF) (4646 mg GAE/L), FRAP (6466 mg AAE/L) e, a capacidade de inibição da peroxidação lipídica (IPL) (16 %). Ballesteros et al. (2017) ao realizarem otimização de auto-hidrólise para extração de compostos fenólicos em 20 extratos de cafés, obtiveram valores semelhantes aos do presente estudo para as análises de capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu e FRAP com médias de 39,29 mg GAE/g e 69,50 mg Fe(II)/g, respectivamente.

A espécie *Coffea arabica* apresentou maiores valores médios apenas para as análises de DPPH e capacidade de quelar Fe<sup>2+</sup> com valores de 1898 mg AAE/L e 2776 mg EDTAE/L respectivamente. Esses valores médios de DPPH foram encontrados por Ballesteros et al. (2017) com média de 29,57 mg TE/g.

- Propriedades físico-químicas de extratos aquosos de cafés de origem botânica *Coffea arabica* e *blend*

Os valores médios e desvios padrão ( $\mu \pm s$ ) quantificados para as análises físico-químicas (pH, sólidos solúveis totais, e cor instrumental) nos extratos aquosos de café de variedades *Coffea arabica* e *blends* apresentam-se na Tabela 24.

**Tabela 24-** Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de variedades distintas

(continua)

A <sup>1</sup>	O <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						
		pH	SST <sup>3</sup> (°Brix)	L*	a*	b*	C*	h*
1	<i>C. arabica</i>	5,18 ± 0,01	2,90	12,79	14,27	20,05	24,61	0,95
2	<i>C. arabica</i>	5,22 ± 0,01	3,00	14,83	11,95	18,34	21,89	0,99
3	<i>C. arabica</i>	5,36 ± 0,19	3,00	9,17	8,85	10,18	13,48	0,86
4	<i>C. arabica</i>	5,25 ± 0,01	3,10	16,00	13,44	23,29	26,89	1,05
5	<i>C. arabica</i>	5,57 ± 0,01	2,80	15,75	14,86	23,27	27,61	1,00
7	<i>C. arabica</i>	5,56 ± 0,04	4,00	15,17	11,55	20,17	23,24	1,05
8	<i>C. arabica</i>	4,84 ± 0,06	3,10	14,26	12,34	17,78	21,64	0,96
9	<i>C. arabica</i>	5,22 ± 0,01	4,00	17,13	13,38	22,17	25,89	1,03
10	<i>C. arabica</i>	4,93 ± 0,01	4,00	17,68	15,58	27,37	31,49	1,05
11	<i>C. arabica</i>	5,16 ± 0,02	3,40	15,51	13,95	21,98	26,03	1,01
12	<i>C. arabica</i>	4,99 ± 0,01	2,80	14,83	14,08	22,58	26,60	1,01
13	<i>C. arabica</i>	5,31 ± 0,01	2,90	9,69	12,55	15,05	19,60	0,88
14	<i>C. arabica</i>	5,51 ± 0,74	2,80	12,35	11,88	15,86	19,82	0,93
15	<i>C. arabica</i>	5,51 ± 0,04	3,10	11,72	10,98	14,33	18,05	0,92
16	<i>C. arabica</i>	5,01 ± 0,01	3,10	13,96	13,22	20,70	24,56	1,00
17	<i>C. arabica</i>	4,98 ± 0,01	3,10	12,39	11,57	15,69	19,49	0,94
18	<i>C. arabica</i>	5,25 ± 0,02	3,00	16,78	14,94	24,83	28,97	1,03
19	<i>C. arabica</i>	5,25 ± 0,01	3,00	10,16	12,94	17,29	21,59	0,93
20	<i>C. arabica</i>	5,29 ± 0,01	3,00	13,69	12,14	18,13	21,82	0,98
21	<i>C. arabica</i>	6,12 ± 0,71	2,90	10,29	9,84	12,16	15,64	0,89
22	<i>C. arabica</i>	5,04 ± 0,03	3,00	12,13	11,51	15,31	19,15	0,93
23	<i>C. arabica</i>	5,01 ± 0,03	2,50	21,56	14,33	25,75	29,47	1,06
24	<i>C. arabica</i>	5,11 ± 0,01	3,00	19,50	14,45	24,59	28,52	1,04
25	<i>C. arabica</i>	4,95 ± 0,04	2,50	19,09	10,74	14,72	18,21	0,94
26	<i>C. arabica</i>	5,09 ± 0,01	2,50	17,71	9,52	12,20	15,47	0,91

**Tabela 24-** Valores médios das propriedades físico-químicas dos extratos de origens botânicas distintas

(conclusão)

A <sup>1</sup>	O <sup>2</sup>	Propriedades físico-químicas						
		pH	SST <sup>3</sup> (°Brix)	L*	a*	b*	C*	h*
27	<i>C. arabica</i>	5,07 ± 0,02	2,50	26,38	12,23	20,57	23,93	1,03
28	<i>C. arabica</i>	4,97 ± 0,01	2,90	19,49	11,66	18,30	21,69	1,00
29	<i>C. arabica</i>	4,94 ± 0,01	3,00	23,07	12,27	18,84	22,48	0,99
30	<i>C. arabica</i>	4,89 ± 0,02	3,00	21,80	12,16	17,97	21,70	0,98
31	<i>C. arabica</i>	4,92 ± 0,00	2,70	22,05	12,00	18,09	21,71	0,99
32	<i>C. arabica</i>	5,08 ± 0,03	2,70	19,17	10,50	13,99	17,49	0,93
33	<i>C. arabica</i>	4,91 ± 0,00	2,90	21,00	12,22	18,61	22,26	0,99
34	<i>C. arabica</i>	4,92 ± 0,01	2,80	22,20	12,71	18,97	22,83	0,98
35	<i>C. arabica</i>	4,91 ± 0,01	2,70	19,20	11,12	15,40	19,00	0,95
36	<i>C. arabica</i>	4,85 ± 0,01	3,00	20,56	11,07	16,26	19,66	0,97
37	<i>C. arabica</i>	5,03 ± 0,05	3,10	18,44	10,23	14,09	17,41	0,94
38	<i>C. arabica</i>	4,96 ± 0,01	2,90	22,13	13,04	20,00	23,80	1,00
39	<i>C. arabica</i>	4,84 ± 0,03	3,20	24,07	14,84	24,53	28,67	1,03
41	<i>C. arabica</i>	5,04 ± 0,08	2,30	20,33	11,06	16,77	20,09	0,99
42	<i>C. arabica</i>	4,96 ± 0,03	2,90	22,44	11,71	17,68	21,20	0,99
43	<i>C. arabica</i>	5,05 ± 0,01	2,70	16,46	9,70	14,59	17,52	0,98
	<b>μ ± s</b>	<b>5,12 ± 0,26</b>	<b>2,97 ± 0,36</b>	<b>17,14 ± 4,36</b>	<b>12,28 ± 1,62</b>	<b>18,50 ± 4,01</b>	<b>22,22 ± 4,19</b>	<b>0,98 ± 0,05</b>
6	<i>Blends</i>	5,13 ± 0,01	2,90	14,60	11,69	17,31	20,88	0,98
40	<i>Blends</i>	4,65 ± 0,72	3,10	18,95	10,66	15,13	18,50	0,96
44	<i>Blends</i>	5,08 ± 0,01	3,80	18,27	10,67	15,44	18,76	0,97
45	<i>Blends</i>	5,46 ± 0,05	3,10	16,85	9,79	13,19	16,43	0,93
	<b>μ ± s</b>	<b>5,08 ± 0,33</b>	<b>3,23 ± 0,39</b>	<b>17,17 ± 1,92</b>	<b>10,70 ± 0,78</b>	<b>15,27 ± 1,69</b>	<b>18,64 ± 1,82</b>	<b>0,96 ± 0,02</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Amostras (A); <sup>2</sup> Origem botânica (O) <sup>3</sup> Sólidos solúveis totais (SST) expresso em ° Brix. \* L" indica a luminosidade (0 = preto e 100 = branco); \* "a" e "b" indicam as direções que a cor pode assumir (coordenadas de cromaticidade), sendo que (+ "a" = vermelho e - "a" = verde; + "b" = amarelo e - "b" = azul); C\*(croma) é utilizado para determinar o grau de diferença de uma tonalidade em comparação com uma cor cinza com a mesma leve; h\* indica o grau de tonalidade.

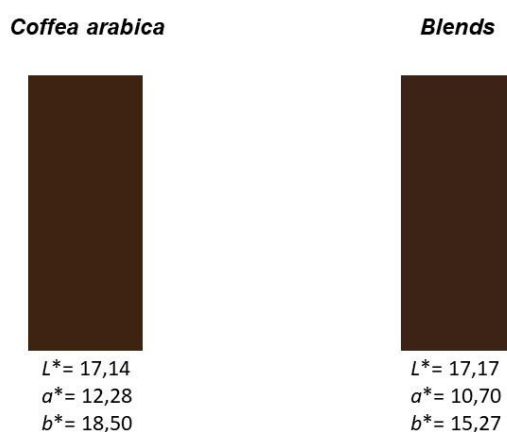
A análise de potencial hidrogeniônico (pH), mostra valores médios que variaram de 5,08 a 5,12, valores estes aceitáveis para obtenção de bebidas de qualidade. Pode-se observar que a origem botânica que apresentou valores de maior média quantificada para a análise de pH foi a espécie de *Coffea arabica* com o valor médio de 5,12. O mesmo não ocorreu para a análise de sólidos solúveis totais, onde os

extratos de variedade de *blends* foram os que apresentaram maiores valores para sólidos solúveis totais com média de 3,23 °Brix. Os *blends* podem ser compostos de até 30% de variedade *Coffea canephora*, conseqüentemente, podem apresentar maior porcentagem de sólidos solúveis totais (SOUZA et al., 2004). Segundo Fernandes et al. (2003), a espécie *Coffea canephora* contém maiores porcentagens de sólidos solúveis totais do que a *Coffea arabica*, são adicionadas ao café arábica (*blend*) para acentuar o sabor e o corpo da bebida.

A Figura 17 mostra as médias de cada origem botânica (*Coffea arabica* e *blends*) pertinente à análise de cor instrumental reforçando os resultados da Tabela 24.

**Figura 17-** Valores médios da análise de cor instrumental na escala CIELAB nos cafés de origens botânicas *Coffea arabica* e *blends*

CIELAB  $L^*$   $a^*$   $b^*$  em cafés de variedade *Coffea arabica* e *blends*



Os valores médios para a análise de cor instrumental com escala CIELAB vistos na Figura 17, mostram que os extratos de espécie *Coffea arabica* apresentaram escala de luminosidade com valor médio de  $L^* = 17,14$  e coordenada de cromaticidade  $a^* = 12,28$  e  $b^* = 18,50$  caracterizando visualmente um extrato de cor marrom menos intensa que os *blends*. Quanto aos extratos de variedade *blend* pode ser observado que os valores de luminosidade e coordenada de cromaticidade foram  $L^* = 17,17$ ,  $a^* = 10,70$  e,  $b^* = 15,27$ . Caracterizando um extrato mais próximo de (coloração) marrom opaco.



### 5.3.2 Comparação estatística entre as origens botânicas de cafés.

Os dados médios com desvio padrão das classes fenólicas, atividade antioxidante *in vitro* e propriedades físico-químicas nos extratos das espécies *Coffea arabica* e *blends* estão apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25-** Comparação dos valores entre as análises das origens botânicas *Coffea arabica* e *blends*

Análises		<i>Coffea arabica</i> (n = 41)	<i>Blends</i> (n = 4)	P-valor (homocedasticidade)	P-valor (t-Student)	P-valor (Mann-Whitney)
Classes Fenólicas	Compostos fenólicos totais (mg GAE/L)	2870 ± 678	3416 ± 834	0,450	0,138	-
	Flavonóis (mg QE/L)	519 ± 91	574 ± 38	0,177	0,239	-
	Flavonoides (mg CTE/L)	2889 ± 460	3044 ± 299	0,525	0,514	-
	<i>orto</i> -Difenólicos (mg ACE/L)	3249 ± 734	3189 ± 678	0,948	0,874	-
Atividade Antioxidante	DPPH (mg AAE/L)	1898 ± 1418	1883 ± 1209	0,637	0,890	-
	Capacidade de quelar Fe <sup>2+</sup> (mg EDTAE/L)	2776 ± 409	2643 ± 275	0,916	0,857	-
	Capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu (mg GAE/L)	4243 ± 409	4646 ± 275	0,566	0,062	-
	FRAP (mg AAE/L)	5807 ± 968	6466 ± 830	0,927	0,196	-
	Inibição da peroxidação lipídica (%)	12,6 ± 5,4	16,4 ± 4,7	0,958	0,182	-
Compostos individuais	Quercetina-3-rutinosídeo (mg/L)	105,4 ± 44,2	144,4 ± 27,3	0,464	0,092	-
	Ácido clorogênico (mg/L)	1054,2 ± 387,3	891,6 ± 303,9	0,782	0,421	-
	Ácido cafeico (mg/L)	84,6 ± 18,3	81,4 ± 22,4	0,460	0,740	-
	Ácido ferúlico (mg/L)	380,8 ± 83,2	394,8 ± 190,2	0,008	-	0,309
	Ácido protocatecuico (mg/L)	156,5 ± 39,7	160,5 ± 62,6	0,149	0,858	-
	<b>Cafeína (mg/L)</b>	<b>1245 ± 240,3</b>	<b>1589 ± 42,4</b>	<b>0,015</b>	<b>-</b>	<b>0,002</b>
Propriedades Físico-Químicas	pH	5,12 ± 0,26	5,08 ± 0,33	0,377	0,743	-
	SST (°Brix)	2,97 ± 0,36	3,23 ± 0,39	0,663	0,192	-
	<i>L</i> *	17,14 ± 4,36	17,17 ± 1,92	0,201	0,992	-
	<i>a</i> *	12,28 ± 1,62	10,70 ± 0,77	0,248	0,063	-
	<i>b</i> *	18,50 ± 4,01	15,27 ± 1,69	0,177	0,120	-
	<i>C</i> *	22,22 ± 4,19	18,64 ± 1,82	0,193	0,100	-
	<i>h</i> *	0,98 ± 0,05	0,96 ± 0,02	0,199	0,486	-

**Nota:** p-valor <0,05 tem diferença estatística.

Os dados da Tabela 25 mostram que os extratos de origens botânicas *Coffea arabica* e *blends* apresentaram médias distintas para cada variedade, porém, não obtiveram diferença estatística significativa com  $p > 0,05$  para as análises de composição fenólica que incluíram os métodos de compostos fenólicos totais, flavonóis totais, flavonoides totais, e *orto*-difenólicos.

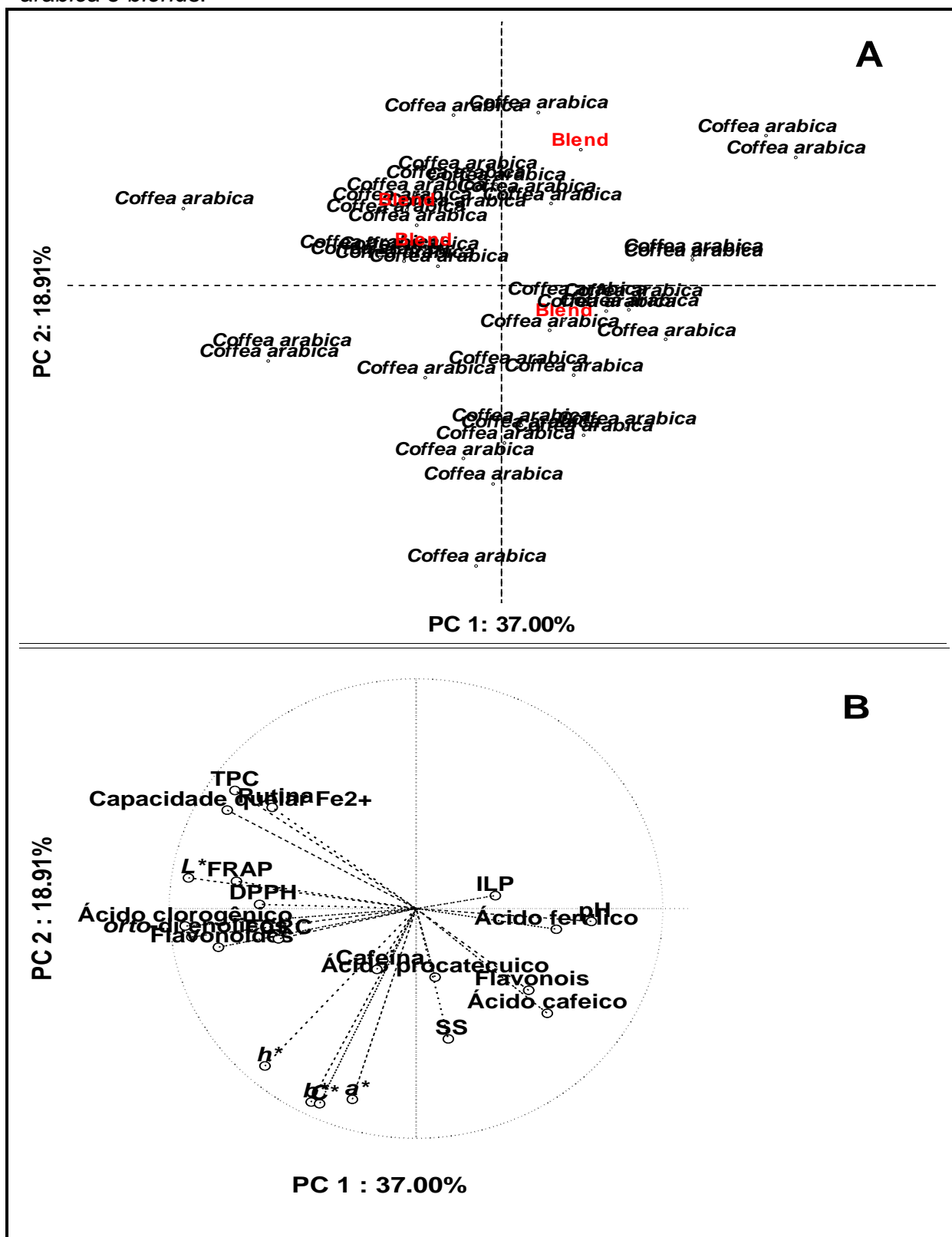
Quanto para a análise de atividade antioxidante *in vitro* para os métodos de DPPH, capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ , capacidade redutora do reagente Folin-Ciocalteu, FRAP e inibição da peroxidação lipídica, foi constatado que os dados não apresentaram diferença significativa com  $p > 0,05$ . O mesmo ocorreu para as análises de propriedades físico-químicas (pH, SST e cor instrumental) realizadas nos extratos de origens botânicas *Coffea arabica* e *blends*. Apesar das amostras de cafés *Coffea arabica* e *blends* não apresentarem diferença estatística, de acordo com Ludwig et al. (2013) a origem botânica de café e outros fatores, como o grau de torrefação, origem geográfica ou mesmo as condições de armazenamento, podem influenciar a atividade antioxidante e compostos fenólicos do café.

Utilizando cromatografia líquida de alta eficiência para análise de compostos fenólicos individual foi possível identificar diferença significativa para as origens botânicas (*Coffea arabica* e *blends*), porém, apenas a quantificação da cafeína apresentou  $p = 0,002$ , variando de  $1245 \pm 240,31$  a  $1589 \pm 42,37$  mg/L sendo os extratos de *blends* que apresentaram a maior quantificação para esse composto. Segundo Vignoli, Bassoli e Benassi (2011) e Martín, Pablos e González (1998) os cafés de espécie *Coffea arabica* contém menores valores de cafeína quando comparado com os cafés de espécie *Coffea canephora*, dessa forma hipotetiza que os *blends* por conterem partes de *Coffea canephora* em sua composição consequentemente apresentam maiores teores de cafeína do que os cafés 100% *Coffea arabica*.

### **5.3.3 Análise exploratória e classificação das origens botânicas de café**

A análise exploratória por componentes principais (PCA) discriminando amostras de cafés com variedades *Coffea arabica* e *blends* estão representadas na Figura 18.

**Figura 18-** Análise por componentes principais para origem botânica de café *Coffea arabica* e blends.



A PCA permitiu observar os comportamentos das amostras de origens botânicas *Coffea arabica* e blends (Figura 18A), os componentes principais PC1 e

PC2 conseguiram explicar 55% da variância total. A representação gráfica da pontuação das amostras demonstrou que não houve a diferenciação das origens botânicas por PCA bidimensional, apenas podendo constatar a formação de um único *cluster*. A formação do único *cluster* apresentado no gráfico se dá, hipoteticamente, pela forte tendência das amostras de *blends* em agruparem-se com as espécies *Coffea arabica*, visto que a maioria dos *blends* apresenta, *a priori*, de 70 a 80% de *Coffea arabica* em sua composição. No entanto para Ciaramelli, Palmioli e Airoidi (2018) as concentrações de metabólitos contidos nos extratos mostrou que o PCA fornece uma clara discriminação entre os *Coffea arabica* e *Coffea canephora* em seu estudo. De acordo com Ossa et al. (2018), a análise por PCA tem grande importância para a verificação do comportamento de amostra de diferentes genótipos e para o controle de qualidade de cafés. Usando a análise de fator de cargas (Figura 18B) em conjunto com a Figura 18A, é possível observar que os *Coffea arabica* apresentaram a maior quantidade de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e físico-química para todos os ensaios.

Os resultados da autenticação de cafés brasileiros de origens botânicas *Coffea arabica* e *blends* baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA encontram-se na Tabela 26.

**Tabela 26-** Autenticação de cafés brasileiros baseada em marcadores químicos, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante utilizando PLS-DA

Fator: Origem botânica	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (% classificação correta)	
	Calibração	Validação Externa
<i>Coffea arabica</i> (n = 41)	100	100
<i>Blends</i> (n = 4)	100	100

A Tabela 26 apresenta os valores da performance do modelo PLS-DA para os extratos de cafés de origens botânica *Coffea arabica* e *blends*, constatou-se que a partir do modelo obteve-se valores ótimos de discriminância para todas as amostras, diferente da PCA. A sensibilidade do modelo apresentou total discriminância para as amostras *Coffea arabica* ou *blends*. Desse modo, o modelo proposto por PLS-DA apresentou um grande desempenho, sendo que as variáveis discriminantes para esse modelo foram a cafeína, quercetina-3-rutinosídeo, a capacidade redutora do reagente

Folin-Ciocalteu, a quantidade de sólidos solúveis no extrato e a análise antioxidante frente ao radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH), conseqüentemente foram de grande importância para a discriminação do modelo. Um número maior de amostras misturadas com diferentes espécies e/ou variedades deve ser analisado para avaliar a aplicabilidade do uso de técnicas cromatográficas de caracterização físico-química na autenticação de cafés brasileiros.

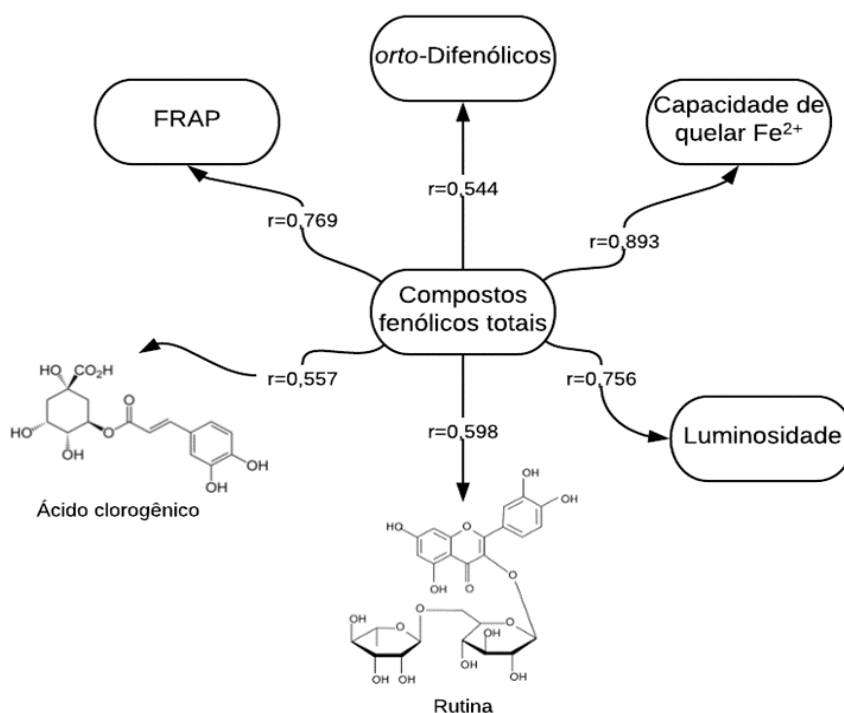
No estudo de Ossa et al. (2018), no qual analisaram 41 amostras de café oriundas de 10 genótipos diferentes utilizando UHPLC- (Q) ToF MS, observaram que a análise por PLS-DA em relação a capacidade de validação e predição dos modelos baseados em análise metabolômica, mostraram mais de 94% de discriminação entre os cafés. Dessa forma, os marcadores químicos exercem grande influência na discriminação de cafés *Coffea arabica* e *blends*.

#### 5.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

A correlação é a relação de interdependência existente entre fenômenos, variáveis matemáticas ou estatísticas que tendem a variar (AKOGLU, 2018). De acordo com Chang, Yang e Guo (2018) correlação é uma métrica popular para interpretar a força de relação estatística entre duas variáveis aleatórias. Essa força de relação entre as variáveis está compreendida entre -1 e +1, sendo que zero significa que não há correlação linear, e que |1| significa uma correlação completa ou perfeita (AKOGLU, 2018).

Nesse sentido a Figura 19 mostra as correlações existentes entre o teor de compostos fenólicos totais e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros. Os compostos fenólicos totais se correlacionaram significativamente ( $p < 0,05$ ) com as médias dos métodos de capacidade de quelar  $Fe^{2+}$  ( $r = 0,893$ ), FRAP ( $r = 0,769$ ) e  $L^*$  ( $r = 0,756$ ). De acordo com Guo et al. (2007) compostos fenólicos apresentam sítios funcionais que são reconhecidos por se ligarem a metais de transição em sua estrutura. Os ácidos clorogênicos, ácidos gálico e cafeico presentes em plantas apresentam forte capacidade de ligar o  $Fe^{2+}$  (ZHOU, YIN e YU, 2006). Portanto, os compostos fenólicos de maiores quantidades no café, como os isômeros de ácido clorogênico influenciam fortemente a correlação no método de capacidade de quelar  $Fe^{2+}$ .

**Figura 19-** Correlação entre a compostos fenólicos totais, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante de cafés brasileiros.

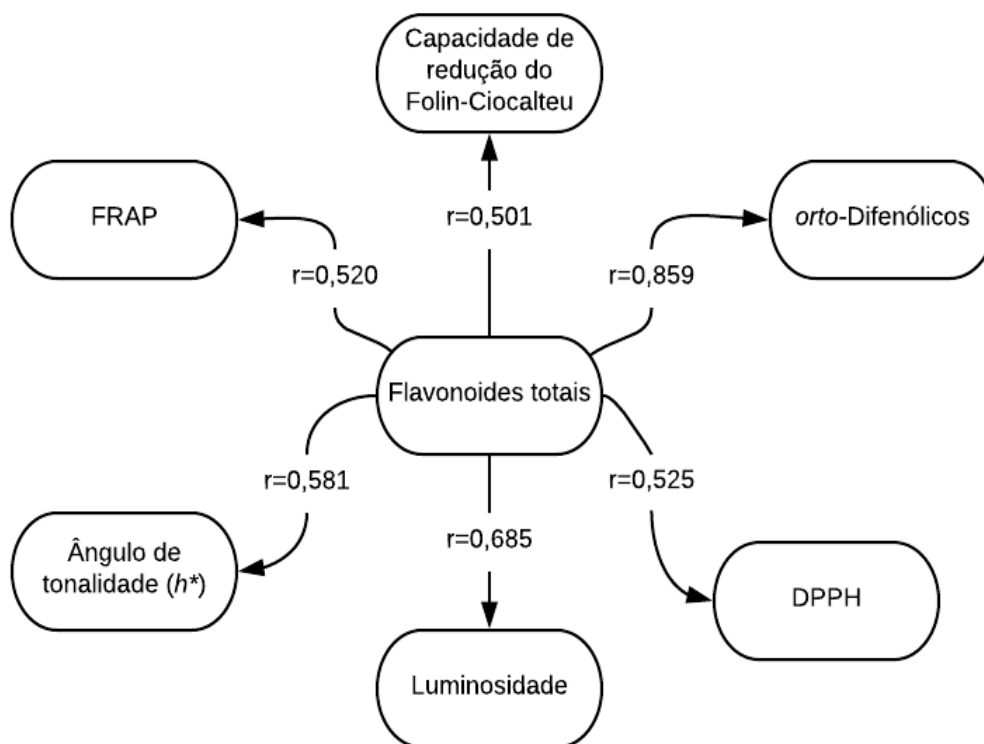


**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

A luminosidade mostrou-se fortemente correlacionada com o teor de compostos fenólicos totais, o que pode ser explicado pelo fato que cafés com coloração mais clara apresentam menor degradação dos compostos fenólicos (maior atividade antioxidante). Esses resultados corroboram os achados de Abrahão et al. (2010) que verificaram que cafés verdes (sem torra – maior valor de  $L^*$ ) apresentam maior capacidade antioxidante *in vitro*.

A correlação entre flavonoides totais e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros estão representadas na Figura 20. Flavonoides totais mostrou correlação significativa ( $p < 0,05$ ) com a luminosidade ( $L^*$ ), o ângulo de tonalidade ( $h^*$ ), o DPPH, o FRAP e a capacidade de redução do Folin-Ciocalteu.

**Figura 20-** Correlação entre flavonoides totais, propriedades físico-químicas e atividade antioxidante de cafés brasileiros.

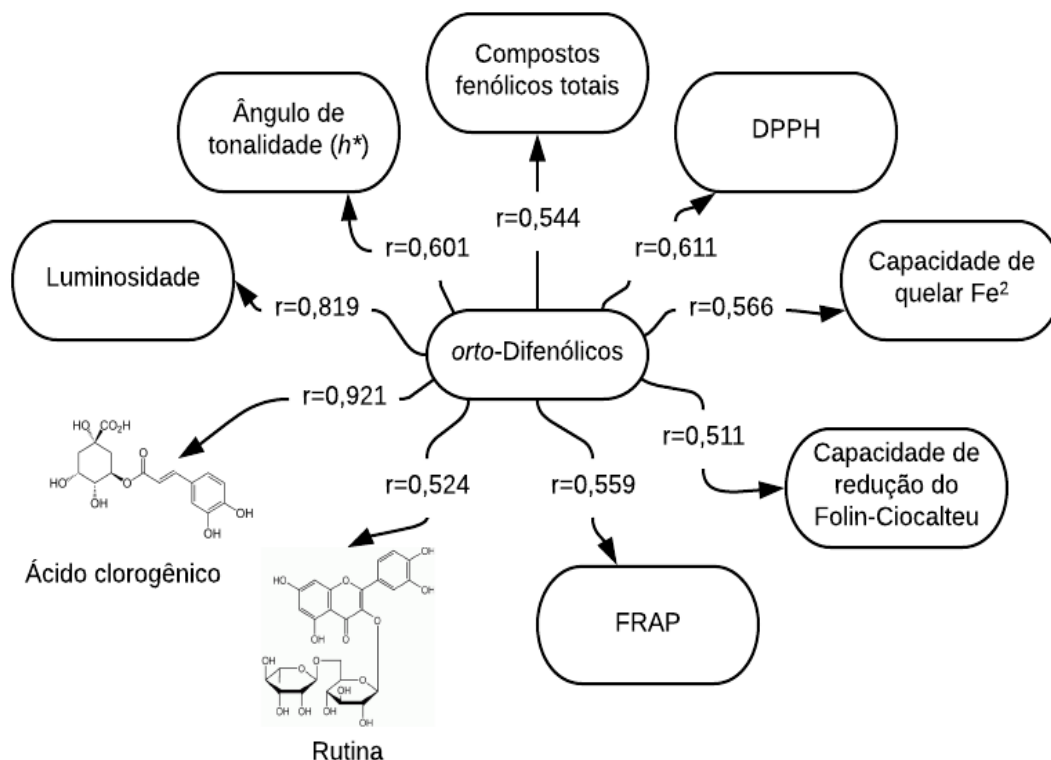


**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

A correlação entre o conteúdo de *orto*-difenólicos e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros está descrita na Figura 21. O ácido clorogênico ( $r = 0,921$ ), DPPH ( $r = 0,611$ ), ângulo de tonalidade ( $h^*$ ) ( $r = 0,601$ ), capacidade de quelar  $Fe^{2+}$  ( $r = 0,566$ ), FRAP ( $r = 0,566$ ), compostos fenólicos totais ( $r = 0,544$ ), quercetina-3-rutinosídeo ( $r = 0,524$ ) e capacidade de redução do Folin-Ciocalteu ( $r = 0,511$ ) mostraram-se associados aos *orto*-difenólicos. A forte correlação apresentada pelo ácido clorogênico com *orto*-difenólicos deve-se, principalmente, ao fato do café ser uma das principais fontes de isômeros do ácido clorogênicos, e a estrutura do composto apresenta um grupamento *orto*-di-hidroxila no anel aromático (DE MARIA e MOREIRA, 2004).



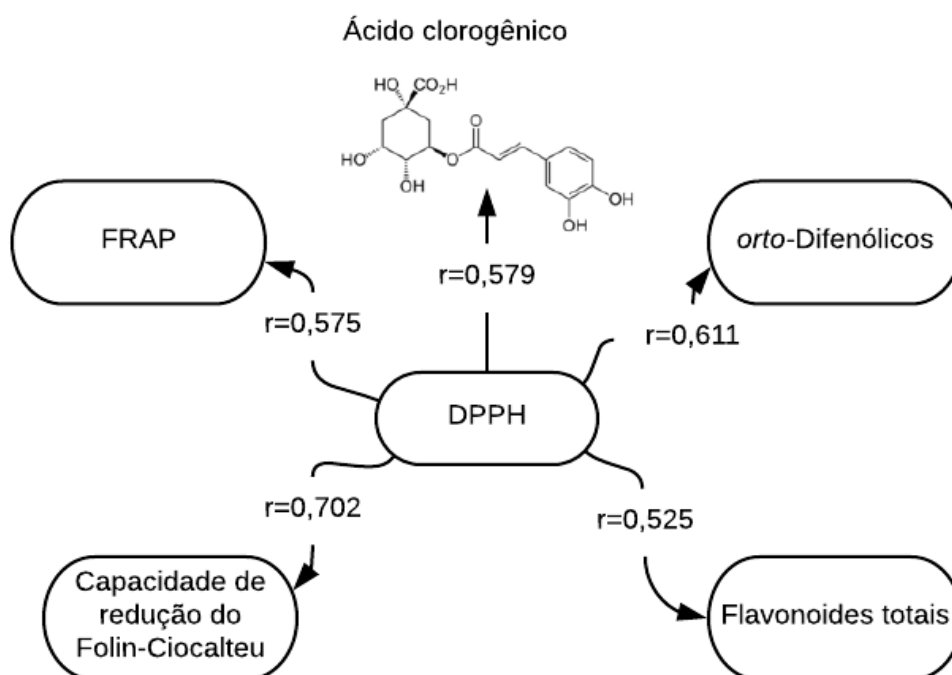
**Figura 21-** Correlação entre *orto*- difenólicos e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.



**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

A atividade antioxidante dos cafés brasileiros quantificada pelo método de DPPH foi correlacionada com as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros, sendo representadas na Figura 22. A capacidade de redução do Folin-Ciocalteu mostrou estar correlacionada com a atividade antioxidante frente ao radical DPPH ( $r = 0,702$ ). Entretanto, *orto*-difenólicos ( $r = 0,611$ ), ácido clorogênico ( $r = 0,579$ ), FRAP ( $r = 0,575$ ) e flavonoides totais ( $r = 0,525$ ) também se mostraram correlacionados ( $p < 0,05$ ) com o DPPH (Figura 22).

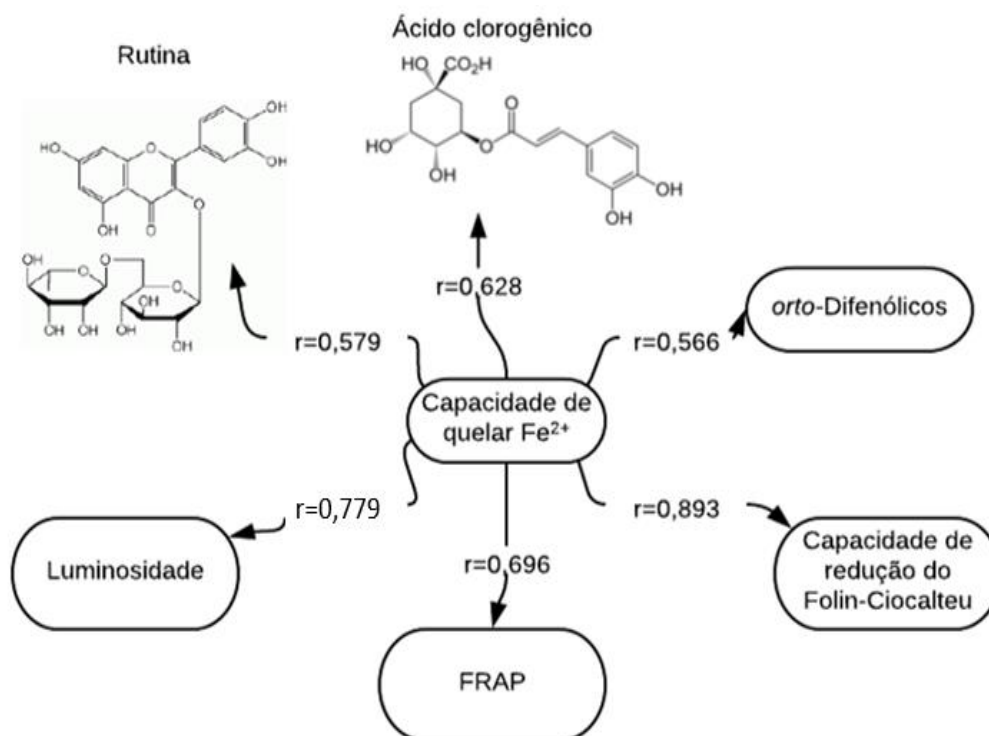
**Figura 22-** Correlação entre DPPH e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.



**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

As análises de correlação mostram uma associação forte e significativa ( $p < 0,05$ ) entre a capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$  e a capacidade de redução do Folin-Ciocalteu ( $r = 0,893$ ; Figura 23). Além disso, o grau de luminosidade influencia com a sua forte correlação entre o método de capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$  com valor de  $r = 0,779$ .

**Figura 23-** Correlação entre capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$  e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.

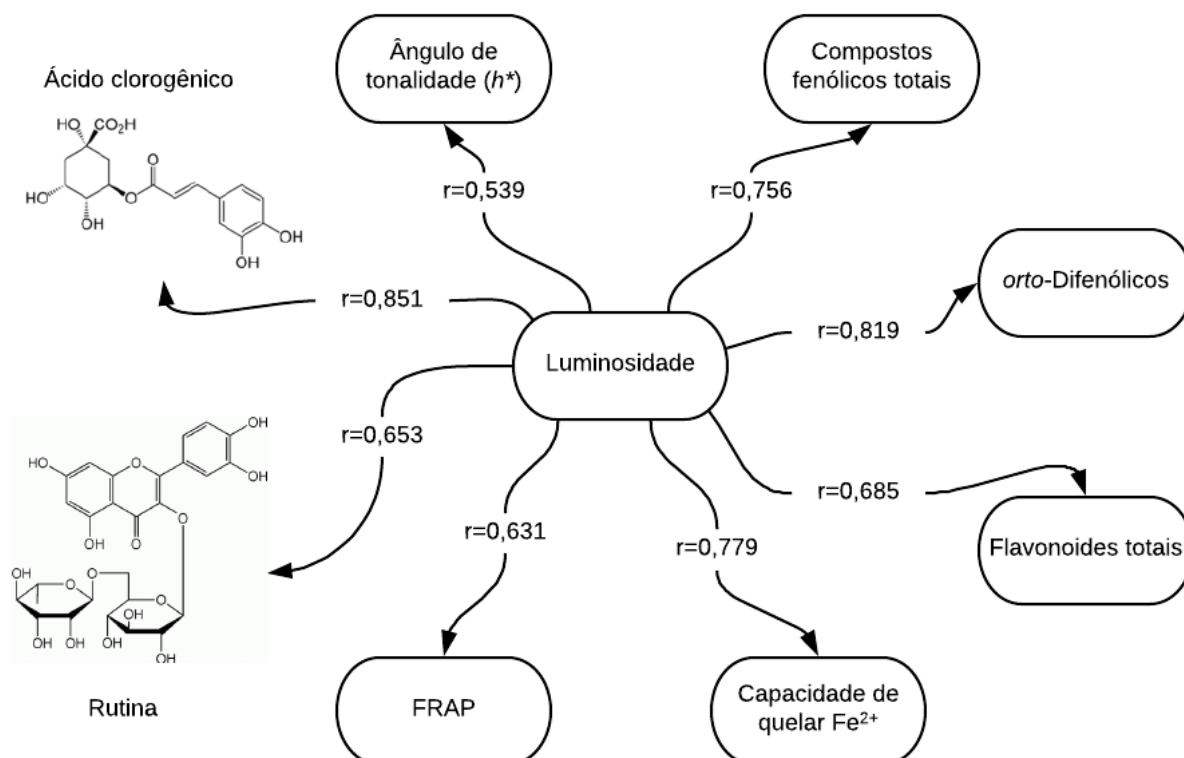


**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

Outras correlações foram identificadas para o método de capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 23), no entanto, não foram tão expressivas pois, apresentaram valores de correlação abaixo de 0,70, como o método de FRAP ( $r = 0,696$ ), os compostos fenólicos: ácido clorogênico ( $r = 0,628$ ) e quercetina-3-rutinosídeo ( $r = 0,579$ ), o método de *orto*-difenólicos ( $r = 0,566$ ), porém, foram significativas ( $p < 0,05$ ) e positivas as correlações.

O grau de luminosidade ( $L^*$ ) se correlacionou significativamente ( $p < 0,05$ ) com ácido clorogênico ( $r = 0,851$ ), *orto*-difenólicos ( $r = 0,819$ ), capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r = 0,779$ ), compostos fenólicos totais ( $r = 0,756$ ) e flavonoides totais ( $r = 0,685$ ), como mostra a Figura 24. De uma forma geral, os cafés que apresentaram maiores graus de  $L^*$  mostraram menor escurecimento (torrefação) e, conseqüentemente, maiores valores de compostos fenólicos e atividade antioxidante, corroborando com a análise de correlação.

**Figura 24-** Correlação entre luminosidade e as propriedades físico-químicas e atividade antioxidante dos cafés brasileiros.



**Nota:** Todas as respostas apresentaram  $p < 0,001$ .

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo possibilitou caracterizar e diferenciar cafés brasileiros baseados em propriedades físico-químicas convencionais e análise metabolômica aliada a ferramentas quimiométricas (PCA, PLS-DA), concluindo que:

- A origem geográfica em cafés brasileiros influenciou significativamente a capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$ , ácido cafeico, e pH. Entretanto, nem a PCA nem PLS-DA foram adequados para discriminar os cafés brasileiros usando as respostas estudadas, com exceção dos cafés paranaenses e os *blends* que foram discriminados adequadamente.
- O sistema de cultivo (ORG e CONV) influenciou significativamente mais de 50% das variáveis de resposta. O sistema de cultivo convencional foi responsável por apresentar as maiores médias relacionadas a composição fenólica e atividade antioxidante *in vitro*. Em relação a PCA, os sistemas de cultivo foram diferenciados em dois distintos *clusters* satisfatoriamente. Similarmente, o modelo PLS-DA foi eficiente para a classificação supervisionada dos cafés ORG e CONV, sendo que os compostos fenólicos totais, ácido cafeico, capacidade de quelar  $\text{Fe}^{2+}$ , coordenada de cromaticidade ( $a^*$ ) e o grau de croma ( $C^*$ ) foram as variáveis discriminantes.
- A origem botânica (*Coffea arabica* e *blends*) influenciou significativamente o conteúdo da cafeína. Em relação à análise exploratória por PCA bidimensional, não houve separação das amostras em função da origem botânica. Entretanto, o modelo PLS-DA foi capaz de classificar a origem botânica dos cafés, sendo que a cafeína, quercetina-3-rutinosídeo, a capacidade de redução do Folin-Ciocalteu, a quantidade de sólidos solúveis e a análise antioxidante frente ao radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) foram as variáveis discriminantes.

A utilização de propriedades físico-químicas convencionais e da metabolômica (compostos minoritários) aliada à quimiometria pode ser de grande valia na autenticação da origem do café brasileiro. Conseqüentemente, esses dados são de interesse das indústrias de alimentos, órgãos reguladores, fiscalizadores e do

consumidor, visto que a autenticação em alimentos tem grande importância para a qualidade, valorização e segurança alimentar.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o conteúdo de metais por ICP-MS tanto dos cafés quanto dos solos onde as amostras foram cultivadas.

Avaliar os isótopos estáveis de carbono, oxigênio, e nitrogênio das amostras de cafés e tentar classificar a origem.

Avaliar os compostos presentes no extrato de café por língua eletrônica voltamétrica simples e verificar se os gostos básicos são suficientes para discriminar os tipos de cafés brasileiros.

Avaliar os metabólitos secundários (*untargeted approach*) de café brasileiro de diversas origens a partir de espectros de RMN de baixo campo.

Avaliar os metabólitos secundários de café brasileiro de diversas origens a partir de espectros de LC-ESI-MS/MS ou HPLC-ESI-ion trap (MS<sup>n</sup>).

## REFERÊNCIAS

- ABIC. Associação Brasileira da Indústria de café. **Café e Composição Química, 2017.** Disponível em: <<http://abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=161&sid=81>>. Acesso em: 2017.
- ABRAHÃO, S. A., PEREIRA, R. G. F. A., DUARTE, S. M. D. S., LIMA, A. R., ALVARENGA, D. J., FERREIRA, E. B. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 414-420, 2010.
- ACOB. Associação de Cafés Orgânicos e Sustentáveis do Brasil. **Mercado de 2017.** Disponível em: <<http://www.cafeorganico brasil.org/mercado>>. Acesso em: 2018.
- AKOGLU, H. User's guide to correlation coefficients. **Turkish journal of emergency medicine**, v.18, n. 3, p. 91-93, 2018.
- AL-DHABI, N. A., PONMURUGAN, K., & JEGANATHAN, P. M. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 206-213, 2017.
- ALONSO-SALCES, R. M., SERRA, F., RENIERO, F., HEBERGER, K. Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 4224-423, 2009.
- ALU'DATT, M. H., RABABAH, T., ALHAMAD, M. N., AL-MAHASNEH, M. A., ALMAJWAL, A., GAMMOH, S., EREIFEJ, K., JOHARGY, A., ALLI, I. A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 218, p. 99-106, 2017.
- ALVES, F. C. G. B. S., VALDERRAMA, P. Ultraviolet spectroscopy and supervised pattern recognition methods for authentication of transgenic and non-transgenic soybean oils. **Analytical Methods**, v. 7, n. 22, p. 9702-9706, 2015.
- ANGELO, P. M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- AOAC. Official methods of analysis of AOAC International. 18. ed. [S.l.]: **Gaithersburg**, 2005.
- APAK, R., GÜCLÜ, K., ÖZYÜREK, M., CELIK, S. E. Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 4, p. 413-419, 2008.



BALLABIO, D., CONSONNI, V. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. **Analytical Methods**, v. 5, n. 16, p. 3790-3798, 2013.

BARJOLLE, D., QUIÑONES-RUIZ, X. F., BAGAL, M., COMOÉ, H. The role of the state for geographical indications of coffee: Case studies from Colombia and Kenya. **World Development**, v. 98, p. 105-119, 2017.

BECERRA-MARTÍNEZ, E., FLORENTINO-RAMOS, E., PÉREZ-HERNÁNDEZ, N., ZEPEDA-VALLEJO, L. G., VILLA-RUANO, N., VELÁZQUEZ-PONCE, M., GARCÍA-MENDOZA, F., BAÑUELOS-HERNÁNDEZ, A. E. <sup>1</sup>H NMR-based metabolomic fingerprinting to determine metabolite levels in serrano peppers (*Capsicum annum* L.) grown in two different regions. **Food Research International**, p. 163-170, 2017.

BECKMAN, C. H. Phenolic-storing cells: Keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants? **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 57, n. 3, p. 101-110, 2000.

BELGUIDOUM, K., AMIRA-GUEBAILIA, H., BOULMOKH, Y., HOUACHE, O. HPLC coupled to UV-vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.45, n. 4, p. 1314-1320, 2014.

BELITZ, H. D., GROSH, W., SCHIEBERLE, P. Coffee, Tea, Cocoa. In: BURGHAGEN, M. M. **Food Chemistry**. 3. ed. [S.l.]: Springer, v. 1, cap. 21, p. 939-950. 2004

BENZAQUEN, T. Dossiê antioxidantes: Os antioxidantes. **Food Ingredientes Brazil**, n. 6, p. 16-30, 2009.

BENZIE, I. F. F., STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.

BERKER, K. I., OZDEMIR OLGUN, F. A., OZYURT, D., DEMIRATA, B., APAK, R. Modified Folin-Ciocalteu antioxidant capacity assay for measuring lipophilic antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 20, p. 4783-4791, 2013.

BERKER, K. I., DEMIRATA, APAK, R. Determination of total antioxidant capacity of lipophilic and hydrophilic antioxidants in the same solution by using ferric-ferricyanide assay. **Food Analytical Methods**, v. 5, p. 1150-1158, 2012.

BERTRAND, B., BOULANGER, R., DUSSERT, S., RIBEYRE, F., BERTHIOT, L., DESCROIX, F., JOËT, T. Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality. **Food Chemistry**, v. 135, p. 2575-2583, 2012.

BOAVENTURA, B. C. B., DI PIETRO, P. F., STEFANUTO, A., KLEIN, G. A., DE MORAIS, E. C., DE ANDRADE, F., WAZLAWIK, E., DA SILVA, E. L. Association of mate tea (*Ilex paraguariensis*) intake and dietary intervention and effects on oxidative stress biomarkers of dyslipidemic subjects. **Nutrition**, v. 28, p. 657–664, 2012.

BONA, E., MARÇO, P. H., VALDERRAMA, P. Chemometrics applied to food control. **Food Control and Biosecurity**, p. 105-133, 2018.

BORÉM, F. M., CORADI, P. C., SAATH, R., OLIVEIRA, J. A. Quality of natural and washed coffee after drying on ground and with high temperature. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 1609-1615, 2008.

BORÉM, F., GARCIA, T., AMARAL, E. Anatomy and chemical composition of the coffee fruit and seed. In: BORÉM, F. **Handbook of Coffee Post-harvest Technology**. [S.l.]: [s.n.], 2014. p. 282.

BOWER, J. A. Statistical methods for food science: **Introductory procedures for the food practitioner**. 1. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - **CNNPA nº 12, de 1978**. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/12\\_78\\_cafe\\_cru.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/12_78_cafe_cru.htm)>. Acesso em: 2017a.

BRASIL. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 8, de 11 de junho de 2003. Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru. **Diário Oficial da União**, 2003. Disponível em: <[http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/cafebenef008\\_03.pdf](http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/cafebenef008_03.pdf)>. Acesso em: 2017b.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Café, Cevada Chá, Erva-Mate e Produtos Solúveis. **Diário Oficial da União**, 2005. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0277\\_22\\_09\\_2005.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0277_22_09_2005.html)>. Acesso em: 2017c.

BRASIL. Decreto nº 6.323, de 27 de dezembro de 2007. As atividades pertinentes ao desenvolvimento da agricultura orgânica. **Diário Oficial da União**, 2007.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. Levantamento da safra de café, 2017. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&>>. Acesso em: 2017d.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola municipal- Culturas temporárias e permanente**, 2017. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>>. Acesso em: 2017e.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Café no Brasil, 2017**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira#section-4>>. Acesso em: 2018.

BREZOVÁ, V., ŠLEBODOVÁ, A., STAŠKO, A. Coffee as a source of antioxidants: An EPR study. **Food Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 859-868, 2009.

BROWN, S. D. The chemometrics revolution re-examined. **Journal of Chemometrics**, v. 31, n. 1, p. 1-23, 2017.

BSCA. Brazil Specialty Coffee Association. **Variedade, 2017**. Disponível em: <<http://brazilcoffeenation.com.br/variety/list>>. Acesso em: 2017.

BURRIS, K. P., DAVIDSON, P. M., STEWART, CHARLES N., HARTE, F. M. Antimicrobial activity of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) aqueous extracts against *Escherichia coli* O157:H7 and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 6, p. 456-462, 2011.

CAIXETA, I. F., PEDINI, S. Cafeicultura Orgânica: Conceitos e princípios. **Informe Agropecuário**, v. 23, n. 214, p. 87-96, 2002.

CAGLIANI, L. R., PELLEGRINO, G., GIUGNO, G., CONSONNI, R. Quantification of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* var. robusta in roasted and ground coffee blends. **Talanta**, v.106, p. 169-173, 2013.

CARVALHO, DO C. D., BRIGAGÃO, M. R. P. L., DOS SANTOS, M. H., DE PAULA, F. B. A., GIUSTI-PAIVA, A., AZEVEDO, L. Organic and conventional *Coffea arabica* L.: A comparative study of the chemical composition and physiological, biochemical and toxicological effects in Wistar rats. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 66, n. 2, p. 114-121, 2011.

CHANG, Y., YANG, D., GUO, Y. Laser ultrasonic damage detection in coating-substrate structure via Pearson correlation coefficient. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, p. 339-345, 2018.

CHATTERJEE, P., CHANDRA, S., DEY, P., BHATTACHARYA, S. Evaluation of anti-inflammatory effects of green tea and black tea: A comparative *in vitro* study. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, v. 3, n. 2, p. 136-139, 2012.

CHATTOPADHYAY, C., CHAKRABARTI, N., CHATTERJEE, M., MUKHERJEE, S., SARKAR, K., CHAUDHURI, A. R. Black tea (*Camellia sinensis*) decoction shows immunomodulatory properties on an experimental animal model and in human peripheral mononuclear cells. **Pharmacognosy Research**, v. 4, n. 1, p. 15-21, 2012.

CHEYNIER, V. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, n. 1, p. 223–229, 2005.

CIARAMELLI, C., PALMIOLI, A., AIROLDI, C. Coffee variety, origin and extraction procedure: implications for coffee beneficial effects on human health. **Food Chemistry**, 2018.

CHIESA, L., PANSERI, S., BONACCI, S., PROCOPIO, A., ZECCONI, A., ARIOLI, F., CUEVAS, F. J., MORENO-ROJAS, J. M. Authentication of Italian PDO lard using NIR spectroscopy, volatile profile and fatty acid composition combined with chemometrics. **Food Chemistry**, v. 212, p. 296-304, 2016.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In: CLIFFORD, M. N. Coffee: **Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage**. [S.l.]: [s.n.], 1985. p. 305-374.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates—nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 7, p. 1033-1043, 2000.

CRAIG, A. P., BOTELHO, B. G., OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S. Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. **Food chemistry**, v. 245, p. 1052-1061, 2018.

COELHO, C., RIBEIRO, M., CRUZ, A. S. C., DOMINGUES, M. R. M., COIMBRA, M. A., BUNZEL, M., NUNES, F. M. Nature of phenolic compounds in coffee melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 7843-7853, 2014.

CONSONNI, R., POLLA, D., CAGLIANI, L. R. Organic and conventional coffee differentiation by NMR spectroscopy. **Food Control**, v. 94, p. 284-288, 2018.

CONTRERAS-CALDERÓN, J., MEJÍA-DÍAZ, D., MARTÍNEZ-CASTAÑO, M., BEDOYA-RAMÍREZ, D., LÓPEZ-ROJAS, N., GÓMEZ-NARVÁEZ, F., VEGA-CASTRO, O. Evaluation of antioxidant capacity in coffees marketed in Colombia: Relationship with the extent of non-enzymatic browning. **Food Chemistry**, v. 209, p. 162-170, 2016.

DANTAS, R. V. F., VALENCA, A. M. G., CLAUDINO, L. V., CARVAJAL, J. C. L., DA COSTA, G. F. Physicochemical Characteristics of the Caffeinated Liquid Diet. **Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada**, v. 8, n. 3, p. 333-336. 2009.

DAKER, M., ABDULLAH, N., VIKINESWARY, S., GOH, P. C., KUPPUSAMY, U. R. Antioxidant from maize and maize fermented by *Marasmiellus* sp. as stabiliser of lipid-rich foods. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1092-1098, 2008.

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

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, n. 2, p. 141-145, 1994.

DE MEJIA, E. G., RAMIREZ-MARES, M. V. Impact of caffeine and coffee on our health. **Trends in Endocrinology & Metabolism**, v. 25, p. 489-492, 2014.

DEDECCA, M. Anatomia e desenvolvimento ontogenético de *Coffea arabica* L. var. Typica Cramer. **Bragantia**, v. 16, p. 315-366, 1957.

DOS SANTOS, N. A., LIMA, T. D. S., DE CARVALHO, V. C. H. D. S. Efeitos fisiológicos do *Coffea arabica* para o organismo humano: evidências e controvérsias. **Diálogos e Ciências**, v. 36, p. 128-49, 2016.

DUARTE, G. S., PEREIRA, A. A., FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 851-855, 2010.

DURÁN, R. M., PADILLA, R. B., MARTÍN, A. M., URSINOS, J. A. F., MENDOZA, J. A. Biodegradación de los compuestos fenólicos presentes en el alpechín. **Grasas y Aceites**, v. 42, n. 4, p. 271-276, 1991.

FARAH, A., MONTEIRO, M. C., CALADO, V., FRANCA, A. S., TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 373-380, 2006.

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

FROST-MEYER, N. J., LOGOMARSINO, J. V. Impact of coffee components on inflammatory markers: A review. **Journal of Functional Foods**, v. 4, n. 4, p. 819-830, 2012.

GARG, S. K. Green Coffee Bean. In: GUPTA, R. C. **Nutraceuticals: Efficacy, Safety and Toxicity**. [S.l.]: Academic Press, 2016. Cap. 47, p. 653-667.

GEROMEL, C., FERREIRA, L. P., GUERREIRO, S. M. C., CAVALAR, A. A., POT, D., PEREIRA, L. F. P., LEROY, T., VIEIRA, L. G. E., MAZZAFERA, P., MARRACCINI, P. Biochemical and genomic analysis of sucrose metabolism during coffee (*Coffea arabica*) fruit development. **Journal of Experimental Botany**, v. 57, n. 12, p. 3243-3258, 2006.

GONZÁLEZ, M., GUZMÁN, B., RUDYK, R., ROMANO, E., MOLINA, M. A. A. Spectrophotometric determination of phenolic compounds in propolis. **Latin American Journal Pharmacy**, v. 22, n. 3, p. 243-248, 2003.

GORDILLO-DELGADO, F., MARÍN, E., CORTÉS-HERNÁNDEZ, D. M., MEJÍA-MORALES, C., GARCÍA-SALCEDO, A. J. Discrimination of organic coffee via Fourier transform infrared–photoacoustic spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 11, p. 2316-2319. 2012.

GÓRNAŚ, P., DWIECKI, K., SIGER, A., TOMASZEWSKA-GRAS, J., MICHALAK, M., POLEWSKI, K. Contribution of phenolic acids isolated from green and roasted boiled-type coffee brews to total coffee antioxidant capacity. **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 5, p. 641-653, 2016.

GOULARTI, P. F. P., ALVESII, J. D., DE CASTRO, E. M., FRIESII, D., MAGALHÃES, M. M., DE MELO, H. C. Aspectos histoquímicos e morfológicos de grãos de café de diferentes qualidades. **Ciência Rural**, v. 37, n. 3, p. 662-666, 2007.

GRANATO, D., KOOT, A., VAN RUTH, S. M. Geographical provenancing of purple grape juices from different farming systems by proton transfer reaction mass spectrometry using supervised statistical techniques. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 13, p. 2668-2677, 2015.

GRANATO, D., PUTNIK, P., KOVACEVIC, D. B., SANTOS, J. S., CALADO, V., ROCHA, R. S., DA CRUZ, A. G., JARVIS, B., YE RODIONOVA, O., POMERANTSEV, A. Trends in Chemometrics: Food Authentication, Microbiology, and Effects of Processing. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, p. 663-677, 2018a.

GRANATO, D., SANTOS, J. S., ESCHER, G. B., FERREIRA, B. L., MAGGIO, R. M. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in

foods: A critical perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v. 72, p. 83-90, 2018b.

GRANATO, D., SANTOS, J. S., MACIEL, L. G., NUNES, D. S. Chemical perspective and criticism on selected analytical methods used to estimate the total content of phenolic compounds in food matrices. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 266-279, 2016.

GROMSKI, P. S., MUHAMADALI, H., ELLIS, D. I., XU, Y., CORREA, E., TURNER, M. L., GOODACRE, R. A tutorial review: Metabolomics and partial least squares-discriminant analysis – a marriage of convenience or a shotgun wedding. **Analytica Chimica Acta**, v. 879, p. 10-23, 2015.

GUO, M., PEREZ, C., WEI, Y., RAPOZA, E., SU, G., BOU-ABDALLAH, F., CHASTEEN, N. D. Iron-binding properties of plant phenolics and cranberry's bio-effects. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 4951-4961, 2007.

HALLIWELL, B. Lipid peroxidation, antioxidants and cardiovascular diseases: How should we move forward? **Cardiovascular Research**, v. 47, n. 3, p. 410-418, 2000.

HERALD, T. J., GADGIL, P., TILLEY, M. High-throughput micro plate assays for screening flavonoid content and DPPH-scavenging activity in sorghum bran and flour. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, p. 2326-2331, 2012.

HOFFMANN, C. E., GULARTE, M. A., ELIAS, M. C., MÜLLER, M. M., MARTINS, I. R., BRUXEL, R. Esfriamento aeróbico no processo de torra nas características de qualidade tecnológica e sensorial do café. **Ciência de Alimentos**, v. 290, p.1-12, 2001.

HORSZWALD, A., ANDLAUER, W. Characterisation of bioactive compounds in berry juices by traditional photometric and modern methods. **Journal of Berry Research**, v. 1, n. 4, 2011.

ICO. About Statistics of the International Coffee Organization. **International Coffee Organization**, 2018. Disponível em: <[http://www.ico.org/trade\\_statistics.asp](http://www.ico.org/trade_statistics.asp)>. Acesso em: 2018.

ILLY, A., VIANI, R. The raw bean and espresso coffee. **The Chemistry of Quality**, p. 56-73, 1995.

JEON, J., KIM, H., JEONG, I., HONG, S., OH, M., PARK, K., SHIM, J., EL-ATY, A. M. A. B. D. Determination of chlorogenic acids and caffeine in homemade brewed coffee prepared under various conditions. **Journal of Chromatography B**, v. 1064, p. 115-123, 2017.

JULLY, K. M. M., TOTO, C. S., WERE, L. Antioxidant effect of spent, ground, and lyophilized brew from roasted coffee in frozen cooked pork patties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 66, p. 244-251, 2016.

KAMIYAMA, A., DE MARIA, I. C., DE SOUZA, D. C. C., DA SILVEIRA, A. P. D., Percepção ambiental dos produtores e qualidade do solo em propriedades orgânicas e convencionais. **Bragantia**, v. 70, n. 1, p. 176-184, 2011.

KANJANAKORN, A., LEE, J. Examining emotions and comparing the EsSense Profile and the Coffee. **Food Quality and Preference**, v. 56, p. 69-79, 2017.

KIM, W., KIM, S. Y., KIM, D. O., KIM, B. Y., BAIK, M. Y. Puffing, A novel coffee bean processing technique for the enhancement of extract yield and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 240, p. 594-600, 2018.

KOMES, D., VOJVODIĆ, A. Effects of Varieties and Growing Conditions on Antioxidant Capacity of Coffee. In: PREEDY, V. **Processing and Impact on Antioxidants in Beverages**. [S.l.]: Academic press, 2014. p. 77-85.

KÖSEOĞLU-YILMAZ, P. E. L. I. N., HACIBEKIROĞLU, I., KOLAK, U. Effect of roasting on antioxidant and anticholinesterase capacities of coffee. **Journal of Food & Nutrition Research**, v. 53, n. 3, p. 232-239, 2014.

KOSHIRO, Y., ZHENG, X., WANG, M., NAGAI, C., ASHIHARA, H. Changes in content and biosynthetic activity of caffeine and trigonelline during growth and ripening of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* fruits. **Plant Science**, v. 171, p. 242–250, 2006.

KRALJIĆ, K., ŠKEVIN, D., BARIŠIĆ, L., KOVAČEVIĆ, M., OBRANOVIĆ, M., JURČEVIĆ, I. Changes in 4-vinylsyringol and other phenolics during rapeseed oil refining. **Food Chemistry**, v. 187, p. 236-242, 2015.

KUMAR, N., BANSAL, A., SARMA, G. S., RAWAL, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, v. 123, p. 186-199, 2014.

KURNIAWAN, M. F., ANDARWULAN, N., WULANDARI, N., RAF, M. Metabolomic approach for understanding phenolic compounds. **Food Science Biotechnol**, v. 26, n. 6, p. 1475–1480, 2017.

KWAK, H. S., JI, S., JEONG, Y. The effect of air flow in coffee roasting for antioxidant activity and total polyphenol content. **Food Control**, v. 71, p. 210-216, 2017.

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.



LETAIEF, H., ZEMNI, H., MLIKI, A., CHEBIL, S. "Composition of *Citrus sinensis* (L.) Osbeckcv "Maltaise demi-sanguine" juice. A comparison between organic and conventional farming". **Food Chemistry**, v.194, p. 290-295, 2016.

LEE, M., MCGEER, E. G., MCGEER, P. L. Quercetin, not caffeine, is a major neuroprotective component in coffee. **Neurobiology of Aging**, v. 46, p. 113-123, 2016.

LEE, S., UMANO, K., SHIBAMOTO, T., LEE, K. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 131–137, 2005.

LEE, J., HWANG, S., HA, I., MIN, B., HWANG, H., LEE, S. Comparison of bulb and leaf quality, and antioxidant compounds of intermediate-day onion from organic and conventional systems. **Horticulture, Environment, and Biotechnology**, v. 56, n. 4, p. 427–436, 2015.

LI, G., MA, D., ZHANG, Y., WANG, P. Coffee consumption and risk of colorectal cancer: a meta-analysis of observational studies. **Public Health Nutrition**, v. 16, n. 2, p. 346-357, 2013.

LIMA, A. R., PEREIRA, R. G. F. A., ABRAHÃO, S. A., DUARTE, S. M. S., PAULA, F. B. A. Compostos bioativos do café: atividade antioxidante *in vitro* do café verde antes e após a descafeinação. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 20-24, 2010.

LINK, J. V., LEMES, A. L. G., MARQUETTI, I., SCHOLZ, M. B. S., BONA, E. Geographical and genotypic classification of arabica coffee using Fourier transform infrared spectroscopy and radial-basis function networks. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 135, p. 150-156, 2014.

LUDWIG, I. A., BRAVO, J., DE PEÑA, M. P., CID, C. Effect of sugar addition (torrefacto) during roasting process on antioxidant capacity and phenolics of coffee. **LWT-Food Science and Technology**, v. 51, n. 2, p. 553-559, 2013.

LUZ, M. P. S., VOLTOLINI, G. B., VOLPATO, M. M. L., RIBEIRO, D. E., TOSTA, M. F., DE MIRANDA, F. M., GUIRALDELI, C. H. C., DA SILVA, A. C. A., ALVES, A. P. C., BORÉM, F. M. Comportamento agrometeorológico em áreas cafeeiras, em diferentes altitudes, no município de Carmo de Minas, MG. **IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, 2015.

MACEDO, L. L., AGNOLETTI, B. Z., DA SILVA ARAÚJO, C., VIMERCATI, W. C., TEIXEIRA, L. J. Q., & SARAIVA, S. H. Avaliação de propriedades físico-químicas de café arábica classificados quanto à qualidade da bebida. **Revista Univap**, v. 22, n. 40, p. 236-240, 2017.

MALIK, M. R., ISAAC, B. J., COUSSEMENT, A., SMITH, P. J., PARENTE, A. Principal component analysis coupled with nonlinear regression for chemistry reduction. **Combustion and Flame**, v. 187, p. 30-41, 2018.

MALTA, M. R., PEREIRA, R. G. F. A., CHAGAS, S. J. R., GUIMARÃES, R. J. Produtividade de lavouras cafeeiras (*Coffea Arabica* L.) em conversão para o sistema orgânico de produção. **Coffee Science**, v. 2, n. 2, p. 183-191, 2007.

MANACH, C., SCALBERT, A., MORAND, C., RÉMÉSY, C., JIMÉNEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, n. 5, p. 727–747, 2004.

MARCOMINI, G. Aspectos econômico-financeiros da produção de café convencional e de café especial. **Revista Científica da FHO I UNIARARAS**, v. 1, p. 5-13, 2013.

MARGRAF, T., KARNOPP, A. R., ROSSO, N. D., GRANATO, D. Comparison between Folin-Ciocalteu and Prussian Blue Assays to Estimate The Total Phenolic Content of Juices and Teas Using 96-Well Microplates. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 11, p. 2397-2403, 2015.

MARINI, F. Chemometrics. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, M., TOLDRÁ, F. **Encyclopedia of Food and Health**. [S.l.]: [s.n.], 2016. p. 1-9.

MARTINEZ, H. E. P., CLEMENTE, J. M., DE LACERDA, J. S., NEVES, Y. P., PEDROSA, A. W. Nutrição mineral do cafeeiro e qualidade da bebida. **Ceres**, v. 61, p. 838-848, 2014.

MARTÍN, M. J., PABLOS, F., GONZÁLEZ, A. G. Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. **Talanta**, v. 46, n. 6, p. 1259-126, 1998.

MEHARI, B., RED-ABSHIRO, M., CHANDRAVANSI, B. S., COMBRINCK, S., ATLABACHEW, M., MCCRINDLE, R. Profiling of phenolic compounds using UPLC–MS for determining the geographical origin of green coffee beans from Ethiopia. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 45, p. 16-25, 2016.

MELO FILHO, A. B. D., VASCONCELO, M. A. D. S. Produção Alimentícia: **Química de Alimentos**. [S.l.]: UFRPE/CODAI, 2011.

MERCK INDEX. Chlorogenic Acid. **The Merck Index Online, 2017**. Disponível em: <<https://www.rsc.org/Merck-ndex/monograph/m3413/chlorogenic%20acid?q=unautrize>>. Acesso em: 2017.

MIRANDA, J. C., DE SOUZA, P. E., POZZA, E. A., SANTOS, F. S., FERNANDES, L. H. M., CARVALHO, E. A. Progresso da ferrugem na cafeicultura orgânica e convencional. **Coffee Science**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2008.

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

MONTEIRO, P. I., SANTOS, J. S., BRIZOLA, V. R. A., DEOLINDO, C. T. P., KOOT, A., BOERRIGTER-EENLING, R., VAN RUTH, S., GEORGOULI, K., KOIDIS, A., GRANATO, D. Comparison between proton transfer reaction mass spectrometry and near infrared spectroscopy for the authentication of Brazilian coffee: A preliminary chemometric study. **Food Control**, v. 91, p. 276-283, 2018.

MORALES, F. J., SOMOZA, V., FOGLIANO, V. Physiological relevance of dietary melanoidins. **Amino Acids**, v. 42, n. 4, p. 1097-1109, 2012.

MOREIRA, A. S., NUNES, F. M., SIMÕES, C., MACIEL, E., DOMINGUES, P., DOMINGUES, M. R. M., COIMBRA, M. A. Data on coffee composition and mass spectrometry analysis of mixtures of coffee related carbohydrates, phenolic compounds and peptides. **Data in Brief**, v. 13, p. 145-161, 2017.

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

MÜLLER-MAATSCH, J., SCHWEIGGERT, R. M., CARLE, R. Adulteration of anthocyanin- and betalain-based coloring foodstuffs with the textile dye 'Reactive Red 195' and its detection by spectrophotometric, chromatic and HPLC-PDA-MS/MS analyses. **Food Control**, v. 70, p. 333-338, 2016.

MURTHY, P. S., NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012.

NACZK, M., SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

NISETEO, T., KOMES, D., BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A., HORZIC, D., BUDEČ, M. Bioactive composition and antioxidant potential of different commonly consumed coffee brews affected by their preparation technique and milk addition. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1870-1877, 2012.

NUNES, C. A., ALVARENGA, V. O., SANT'ANA, A. S., SANTOS, J. S., GRANATO, D. The use of statistical software in food science and technology: Advantages, limitations and misuses. **Food Research International**, v. 75, p. 270-280, 2015.

OPITZ, S. E., SMRKE, S., GOODMAN, B. A., KELLER, M., SCHENKER, S., & YERETZIAN, C. Antioxidant generation during coffee roasting: A comparison and interpretation from three complementary assays. **Foods**, v.3, n. 4, p. 586-604.

OROIAN, M., ESCRICHE, I. Antioxidants: characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10-36, 2015.

OSSA, D. E. H., GIL-SOLSONA, R., PEÑUELA, G. A., SANCHO, J. V., HERNÁNDEZ, F. J. Assessment of protected designation of origin for Colombian coffees based on HRMS-based metabolomics. **Food Chemistry**, v. 250, p. 89-97, 2018.

PAIVA, A., RANOCCHIA, K., MARQUES, M., DA SILVA, M. G., ALVES, V., COELHO, I., SIMÕES, P. Evaluation of the quality of coffee extracts concentrated by osmotic evaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 222, p. 178-184, 2018.

PATEL, K., SINGH, G., PATEL, D. K. A Review on Pharmacological and Analytical Aspects of Naringenin. **Chinese Journal of Integrative Medicine**, v. 24, n. 7, p. 551–560, 2014.

PATUI, S., CLINCON, L., PERESSON, C., ZANCANI, M., CONTE, L., TERRAC, L. D., NAVARINI, L., VIANELLO, A., BRAIDO, ENRICO. Lipase activity and antioxidant capacity in coffee (*Coffea arabica* L.) seeds during germination. **Plant Science**, v. 219–220, p. 19–25, 2014.

PEREIRA, M. C., CHALFOUN, S. M., DE CARVALHO, G. R., SAVIAN, T. V. Multivariate analysis of sensory characteristics of coffee grains. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 34, n. 4, p. 635-641, 2010.

PETKOWICZ, C. L. D. O. Polysaccharides in Coffee and Their Relationship to Health: An Overview. In: PREEDY, V. R. **Coffee in Health and Disease Prevention**. [S.l.]: [s.n.], 2015. Cap. 18, p. 163-172.

PRIOR, R. L., WU, X., SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

REIS, N., BOTELHO, B. G., FRANCA, A. S., OLIVEIRA, L. S. Simultaneous Detection of Multiple Adulterants in Ground Roasted Coffee by ATR-FTIR Spectroscopy and Data Fusion. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 8, p. 2700–2709, 2017.

RODRIGUES, N., BRAGAGNOLO, N. Identification and quantification of bioactive compounds in coffee. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 32, p. 105-115, 2013.

ROSTAGNO, M. A., CELEGHINI, R. M. S., DEBIEN, I. C. N., NOGUEIRA, G. C., MEIRELES, M. A. A. Phenolic Compounds in Coffee Compared to Other Beverages. In: PREEDY, V. R. **Coffee in Health and Disease Prevention**. [S.l.]: Academic press, 2015. Cap. 15, p. 137-142.

RUBACH, M., LANG, R., BYTOF, G., STIEBITZ, H., LANTZ, I., HOFMANN, T., & SOMOZA, V. A dark brown roast coffee *blend* is less effective at stimulating gastric acid secretion in healthy volunteers compared to a medium roast market *blend*. **Molecular Nutrition e Food Research**, v. 58, n. 6, p. 1370-1373, 2014.

SALVA, T. J. G., SILVAROLLA, M. B., ZAGO, C. M. C., BARBOZA, F. R., COELHO, D. S. Conteúdo de sacarose e cafeína em grãos de café de cruzamentos entre as cultivares mutante AC1 e Mundo Novo. **IX Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, 2015.

SANTOS, J. S., BRIZOLA, V. R. A., GRANATO, D. High-throughput assay comparison and standardization for metal chelating capacity screening: A proposal and application. **Food Chemistry**, v. 214, p. 515–522, 2017.

SARRIÁ, B., MARTÍNEZ-LÓPEZ, S., MATEOS, R., BRAVO-CLEMENTE, L. Long-term consumption of a green/roasted coffee *blend* positively affects glucose metabolism and insulin resistance in humans. **Food Research International**, v. 89, p. 1023-1028, 2016.

SCALBERT, A., JOHNSON, I. T., SALTMARSH, M. Polyphenols: antioxidants and beyond. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 81, n. 1, p. 215-217, 2005.

SEMEN, S., MERCAN, S., YAYLA, M., AÇIKKOL, M. Elemental composition of green coffee and its contribution to dietary. **Food Chemistry**, v. 215, p. 92–100, 2017.

SILVA, J. P. L., FERREIRA, E. B., BARBISAN, L. F., BRIGAGAO, M. R. P. L., PAULA, F. B. A., MORAES, G. O. I., AZEVEDO, L. Organically produced coffee exerts protective effects against the micronuclei induction by mutagens in mouse gut and bone marrow. **Food Research International**, v. 61, p. 272-278, 2014.

SINGLETON, V. L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152-178, 1999.

SIVETZ, M., & DESROSIER, N. W. Coffee technology. **Westport**, CT: Avi. 1979.

SHAHIDI, F. Phenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Phenolics, Sources, Chemistry, Effects, Applications**, p. 75-107, 1995.

SMITH, A. W. Introduction. In: CLARK, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 1985.

SZYMANSKA, E., GERRETZEN, J., ENGEL, J., GEURTS, B. L., BLANCHET, L. M. C. Buydens Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 34-51, 2015.

TAUNAY, A. D. E. História do café no Brasil: **No Brasil imperial 1822-1872**. Departamento Nacional do Café, 1939.

TELLES, A. C., KUPSKI, L., FURLONG, E. B. Phenolic compound in beans as protection against mycotoxins. **Food Chemistry**, v. 214, n. 1, p. 293-299, 2017.

TENORE, G. C., STIUSO, P., CAMPIGLIA, P., NOVELLINO, E. *In vitro* hypoglycaemic and hypolipidemic potential of white tea polyphenols. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2379-2384, 2013.

TSUKUI, A. Ácido clorogênico, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>. **Química Nova Integrada**, 2017. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.230>>. Acesso em: 2017.

VAN DER VEER, G., VAN RUTH, S. M., AKKERMANS, W. **Guidelines for validation of chemometric models for food authentication**. In: \_\_\_\_\_ RIKILT - Institute of Food Safety, Wageningen. [S.l.]: [s.n.], 2011.

VIGNOL, J. A., BASSOLI, D. G., BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 863-868, 2011.

WANG, N., FU, Y., LIM, L. T. Feasibility study on chemometric discrimination of roasted Arabica coffees by solvent extraction and Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 7, p. 3220-3226, 2011.

WANG, X., LIM, L. T. Physicochemical Characteristics of Roasted Coffee. In: PREEDY, V. **Coffee in Health and Disease Prevention**. [S.l.]: [s.n.], 2015. Cap. 27, p. 247-254.

WEI, F., TANOKURA, M. Organic Compounds in Green Coffee Beans. In: PREEDY, V. **Coffee in Health and Disease Prevention**. [S.l.]: [s.n.], 2015. Cap. 17, p. 149-162.

WINTGENS, J. N. Coffee: Growing, processing, sustainable production. **A Guidebook for Growers, Processors, Traders and Researchers**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2012.

XAVIER, M. F. F., CELESTINO, S. M. C. Caracterização físico-química e química de grãos crus de quatro cultivares de café irrigado obtidos por via seca, fermentação natural e fermentação enzimática, Boletim de pesquisa e desenvolvimento. **Embrapa Cerrados**. [S.l.], p. 17. 2015.

YERMAKOV, A. I., ARASIMOV, V. V., YAROSH, N. P. Methods of biochemical analysis of plants. Leningrad: **Agropromizd**, 1987.

ZHENG, L., LIN, L., SU, G., ZHAO, Q., ZHAO, M. Pitfalls of using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) assay to assess the radical scavenging activity of peptides: Its susceptibility to interference and low reactivity towards peptides. **Food Research International**, v. 76, p. 359–365, 2015.

ZHISHEN, J., MENGCHENG, T., JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 555-559, 1999.

ZHOU, K., YIN, J. J., YU, L. L. ESR determination of the reactions between selected phenolic acids and free radicals or transition metals. **Food Chemistry**, v. 95, n. 3, p. 446-457, 2006.

ZHU, W., WANG, X., CHEN, L. Rapid detection of peanut oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 216, p. 268-274, 2017.