



**ASPECTOS QUÍMICOS DAS FRAÇÕES DOS
DEFEITOS PVA DOS GRÃOS DE CAFÉ**

JOÃO BATISTA CARDOSO DE ARAUJO

2004

58444

049942

JOÃO BATISTA CARDOSO DE ARAUJO

ASPECTOS QUÍMICOS DAS FRAÇÕES DOS DEFEITOS PVA DOS
GRÃOS DE CAFÉ

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2004

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Cardoso de Araujo, João Batista

Aspectos químicos das frações dos defeitos PVA dos grãos de café /
João Batista Cardoso de Araujo. -- Lavras: UFLA, 2004.

89 p. : il.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia:

1. Café. 2. Classificação. 3. Característica química. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD-633.73
-663.93

JOÃO BATISTA CARDOSO DE ARAUJO

ASPECTOS QUÍMICOS DAS FRAÇÕES DOS DEFEITOS PVA DOS
GRÃOS DE CAFÉ

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

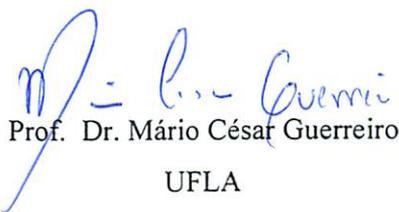
APROVADA em 30 de julho de 2004

Profa. Dra. Angelita Duarte Corrêa

UFLA

Dr. Gabriel Ferreira Bartholo

EPAMIG


Prof. Dr. Mário César Guerreiro

UFLA

(Orientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

Ó profundidade da riqueza,
tanto da sabedoria, como do conhecimento de Deus!

Quão insondáveis são os seus juízos e
quão inescrutáveis os seus caminhos! Rm. 11:33.

A Deus,
Senhor, Pai e Amigo,
fonte de toda força e de todo bem,
a minha oferta

Às minhas avós
Cezaltina Souza Araújo (in memoriam), pelo começo e
Ana Maria de Jesus (in memoriam), pelo exemplo.

Aos meus pais,
Reinaldo Cardoso de Araújo e Maria dos Reis Araújo,
pela vida.

À minha esposa,
Heliane Correa de Araújo e
aos meus filhos,
Aline Correa de Araújo e Elon Cardoso de Araújo Correa,
pela ajuda, amor e compreensão,

Dedico

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Considerações gerais.....	3
2.2 A classificação do café.....	7
2.3 Os defeitos do café.....	9
2.3.1 Os grãos verdes	13
2.3.2 Os grãos ardidos.....	16
2.3.3 Os grãos pretos.....	18
2.4 Características químicas dos grãos de café	21
2.4.1 Os carboidratos	27
2.4.2 Os lipídios	30
2.4.3 As proteínas	30
2.4.4 Os aminoácidos	31
2.4.5 Compostos fenólicos.....	34
2.4.6 Trigonelina.....	36
2.4.7 Cafeína	37
2.4.8 Os ácidos.....	38
2.5 Espectroscopia no infravermelho.....	49
2.6 Aplicações industriais dos grãos considerados defeitos.....	50
3 MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1 Instrumentos.....	53
3.2 Materiais	53
3.3 Análises químicas	54
3.3.1 Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis totais.....	54

3.3.2	Determinação do extrato etéreo	55
3.3.3	Determinação de açúcares redutores, não-redutores e totais.....	55
3.3.4	Determinação de proteína bruta	55
3.3.5	Determinação de compostos fenólicos.....	55
3.3.6	Análise de ácidos carboxílicos.....	56
3.3.7	Eletroforese capilar	56
3.3.8	Análise por infravermelho	57
3.4	Análise estatística.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	pH e acidez titulável total.....	58
4.2	Sólidos solúveis totais.....	61
4.3	Extrato etéreo	62
4.4	Proteína bruta.....	63
4.5	Açúcares redutores.....	64
4.6	Açúcares não-redutores.....	65
4.7	Açúcares totais.....	66
4.8	Compostos fenólicos.....	68
4.9	Espectros na região do infravermelho.....	69
5	CONCLUSÕES	73
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
	ANEXO.....	83

RESUMO

CARDOSO DE ARAUJO, João Batista. **Aspectos químicos das frações dos defeitos PVA dos grãos de café.** 2004. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agroquímica e Agrobiológica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

Para o desenvolvimento deste trabalho teve-se como proposta efetuar uma prospecção química de grãos de café cru. Foram analisados cinco tipos de grãos: grãos classificados como defeitos, os denominados pretos, verde e ardidos (PVA) e os grãos perfeitos, de um mesmo café. Além disso, foram analisados os grãos de um café classificado como padrão bebida mole. O objetivo foi encontrar diferenças químicas que pudessem caracterizar os diversos tipos de grãos e justificar as diferenças de qualidade entre eles. As seguintes análises foram feitas: pH, acidez total titulável, sólidos solúveis totais, extrato etéreo, açúcares redutores, não redutores e totais, proteína bruta e compostos fenólicos. Foram obtidos ainda os espectros de infravermelho dos grãos na tentativa de estabelecer um perfil químico desses. Em relação ao pH, o café bebida mole apresentou o menor valor e o café defeito preto apresentou o maior valor. Quanto à acidez total titulável, os cafés perfeito e mole apresentaram os maiores valores e o café preto o menor valor. Entretanto, não foi possível diferenciar os grãos verdes dos grãos ardidos esse critério. Os teores de sólidos solúveis totais, extrato etéreo, compostos fenólicos e proteína bruta apresentaram valores que não permitem diferenciar cada tipo de grão. Os açúcares apresentaram valores bem distintos para os diferentes tipos de grãos, especialmente os teores de açúcares totais. Neste caso, ficou nítido que os melhores grãos apresentam os maiores teores enquanto os grãos PVA apresentam os mais baixos teores de açúcares totais. As diferenças permitiram distinguir entre si os cafés mole e perfeitos, além de diferenciar as frações dos defeitos. Os espectros de infravermelho também se mostraram distintos para as diferentes amostras e confirmaram as observações relativas aos teores de açúcares.

* Comitê orientador: Dr. Mário César Guerreiro – UFLA (orientador), Dra. Celeste Maria Patto de Abreu – UFLA.

ABSTRACT

CARDOSO DE ARAUJO, João Batista. **Chemical aspects of the fractions of the “PVA” defects of coffee beans.** 2004. 89 p. Dissertation (Master of Science in Agronomy/Agrochemistry and Agrobiotechnology) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

For the development of that work, to effect a chemical prospecting of raw coffee beans was had as a proposal. Five sorts of beans were analyzed. Beans classified as defects, the so-called blacks, greens and stinkers (“PVA”) and the perfect beans from a same coffee sample. In addition, the beans from a coffee classified as soft beverage standard were analyzed. The main goal was to find chemical differences which could characterize the several types of beans that the quality differences among them. The following analyses were carried out: pH, total titrable acidity and total soluble solids, ether extract, reducing, non reducing and total sugars, crude protein and phenolic compounds. Further, the infrared spectra of beans were obtained in the attempt to establish a chemical profile of those ones. The soft beverage coffee presented the lowest pH value and the black defect coffee presented the highest value. As to total titrable acidity, the normal and soft coffees showed the highest values and the black coffee the lowest. Nevertheless, it was not possible to distinguish green from stinker beans by using this criterion. The contents of total soluble solids, ether extract, phenolic extract and crude protein presented values which do not enable to distinguish each sort of bean. Sugar present quite distinct values for the different types of beans, particularly total sugar contents. In this case, it was clear that the best beans present the highest contents, whereas “PVA” beans show the lowest contents of total sugars. The differences made it possible to distinguish the fractions of the defects. The infrared spectra also proved distinct to the different samples and confirmed the observations in relation to sugar contents.

* Guidance Committee: Dr. Mário Cesar Guerreiro – UFLA (Adviser), Dra. Celeste Maria Patto de Abreu – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

Como qualquer outro produto, o café também é julgado pela qualidade. A qualidade do café envolve tanto as suas características físicas quanto as organolépticas que, por sua vez, estão relacionadas diretamente às suas características químicas. Afinal, são as substâncias presentes no café verde que, por meio das reações químicas que ocorrem no processo de torração, formam as substâncias responsáveis pelo aroma e sabor, características tão apreciadas em cafés considerados de boa qualidade.

Fatores como diversidade de espécies e de cultivares, clima, altitude, tipos de solos da região de cultivo e tipos de processamento, são responsáveis pelas diferenças na composição química dos grãos de café e, por conseguinte, pela qualidade da bebida deles obtida. Outro fator de grande relevância para a composição química e a qualidade é a presença dos chamados defeitos do café. Desde a década de 1940, estudos têm comprovado que a presença de grãos defeituosos no café prejudicam o aspecto, a torração e a bebida. Em decorrência disso, há prejuízo no preço. O mercado internacional e os consumidores nacionais de gosto mais refinado exigem cafés de boa qualidade e estão dispostos a pagar mais por ele. Por esta razão, pesquisadores e produtores têm envidado esforços com o objetivo de diminuir a presença de grãos defeituosos no café.

A pergunta é: que substâncias estão presentes nos grãos defeituosos do café que ocasionam prejuízos à qualidade da bebida? Pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de determinar a composição química desses grãos quantificando, por exemplo, açúcares, proteínas, compostos fenólicos, ácidos clorogênicos. Mas, sendo uma matriz complexa e que no processamento sofre muitas reações, em particular na torração, ocasião em que ocorrem reações de

grande complexidade, não é fácil relacionar essas substâncias ou grupos de substâncias com a qualidade do produto final.

Na literatura são citados ainda, com frequência, os ácidos como substâncias importantes tanto para melhorar a qualidade do café (acidez desejável) quanto para deteriorá-la (acidez indesejável).

Se os grãos “verdes”, “ardidos” e “pretos” são os principais responsáveis pela deterioração da qualidade do café, neste trabalho investigou-se a composição química desses grãos, comparando-a com a dos grãos perfeitos do mesmo café e com um café classificado como de bebida mole.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Considerações gerais

O cafeeiro é uma planta perene, dicotiledônea, de porte arbustivo ou arbóreo, de caule lenhoso, folhas persistentes e flores hermafroditas, pertencente ao gênero *Coffea*, família das Rubiáceas (SINDICAFÉ, 2003)

Acredita-se que o café tem a sua origem na Etiópia, antiga Abissínia, na África. Dali foi levado para a Arábia de onde se expandiu para o mundo. Segundo Fazuoli et al. (1985), o café chegou ao Brasil no século XVIII, mais precisamente em 1727. Primeiro foi cultivado no Pará e logo depois, no Maranhão. Mais tarde chegou ao Rio de Janeiro e a seguir ao Vale do Paraíba, em São Paulo. De acordo com os mesmos autores, em 1800 o Brasil já exportava as suas primeiras sacas de café, apenas treze; em 1830 já liderava a produção mundial e em fins do século XIX o café já respondia por 64% da receita de exportação do país. Neves (1966) afirma que o café chegou ao Brasil vindo da Guiana Francesa, trazido por um certo sargento-mor chamado Francisco de Melo Palheta, que o trouxe para o estado do Pará em 1727. Do Pará foi levado ao Amazonas e ao Maranhão e daí às províncias do sul. Primeiro ao Rio de Janeiro, por João Alberto Castelo Branco e dali para o sul de Minas Gerais, em 1780 e nordeste do estado de São Paulo, em 1782. Foi também dos cafezais fluminenses que houve a propagação para a Bahia, em 1786 e para o Espírito Santo, em 1811.

As primeiras informações sobre o uso do café foram encontradas numa enciclopédia médica escrita por Rhazes (850 – 922 dC). No início, a bebida de café era consumida em cerimônia religiosa ou por indicação médica e era preparada a partir dos grãos ainda verdes. O café era recomendado para tratar

uma grande variedade de doenças, como pedra nos rins, gota, tosse e sarampo (Banks et al., 1999 citados por Almeida et al., 2003).

As principais espécies de café cultivadas são *Coffea arabica* e *Coffea canephora*. A espécie arábica (*Coffea arabica*) produz café de melhor qualidade, com aroma mais intenso e diversos sabores, com variação de atributos, como corpo, acidez e cor; é cultivado em altitudes geralmente superiores a 800 m. Dele se obtém os denominados cafés finos. O café robusta ou conilon (*Coffea canephora*), ao contrário, possui um único sabor, denominado sabor neutro, tem acidez mais baixa e maior teor de cafeína e, por ter um teor mais alto de sólidos solúveis, é muito utilizado pelas indústrias de café solúvel. É cultivado em altitudes menores, geralmente inferiores a 400 m (Coelho, 2000).

A bebida de café é uma das mais apreciadas no mundo. Nos Estados Unidos, em 1991, a média de consumo era de aproximadamente 106 litros de café por pessoa por ano (Potter & Hotchkiss, 1995). Na Alemanha, essa média ultrapassa 150 litros por pessoa por ano. No Brasil, a média estimada para 2003 foi de 3,96 kg por pessoa por ano, um terço do que consome um finlandês (Baggio, 2004). Mas sabe-se que os brasileiros consomem um café de baixa qualidade. Como um país exportador, o melhor produto é destinado ao mercado externo, enquanto o produto de qualidade inferior, ou mesmo sem qualidade alguma, é destinado ao mercado interno. Uma mudança nessa política poderia contribuir para aumentar o consumo interno, regular o preço do café e incentivar o produtor a investir mais em qualidade.

De acordo com Ramos (1997), o consumo interno brasileiro de café é comparável à soma das exportações para os Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e França; entretanto, a qualidade do produto comercializado internamente não é normatizada. Ele afirmou ainda que o Brasil precisa ser visto como um grande consumidor de café e não só como um produtor, pois consome

oficialmente cerca de dez milhões de sacas/ano, mas, somado a isto o café informal e clandestino, este valor pode chegar a doze milhões de sacas/ano.

Segundo Carvalho & Chalfoun (1985), a qualidade da bebida do café está na dependência de fatores como: composição química dos grãos, que depende de fatores genéticos, culturais e ambientais; o processamento, ou seja, o preparo e conservação dos grãos, em que fatores como umidade e temperatura interferem favorecendo infecção microbiana e fermentações indesejáveis; a torração, que modifica a constituição química do grão por meio de reações que dão origem, entre outras, às substâncias que conferem ao café o sabor e aroma característicos, fenômeno que está intimamente relacionado ao primeiro fator, ou seja, à composição química do grão cru. A qualidade da bebida depende ainda do modo de preparo, da maneira como as substâncias presentes no café moído são extraídas com água quente. Estas substâncias, que podem ser voláteis ou não voláteis, destacando-se entre elas os ácidos, aldeídos, cetonas, açúcares, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos entre outros, são responsáveis pelo sabor, aroma e demais atributos do café.

Uma característica interessante dessa bebida é o fato de não possuir valor nutricional relevante. As pessoas bebem café devido aos efeitos fisiológicos e psicológicos relacionados à presença da cafeína e pelo prazer que seu sabor e aroma são capazes de proporcionar (Sivetz, 1997, citado por Moreira, 2000). Os consumidores têm se tornado mais exigentes com relação aos dois últimos itens. No Brasil, maior produtor mundial de café, por muito tempo a preocupação foi de apenas produzir. Mas, com a perda de espaço no mercado internacional para países como Colômbia e México, que passaram a produzir café de qualidade superior, aumentaram as pesquisas com o objetivo de melhorar a qualidade do café brasileiro.

O tipo e a qualidade da bebida combinados dão o preço pelo qual o café será comercializado (Amorim, 1972). Bartholo et al. (1989) estimaram, baseados

no volume das exportações do Brasil e na diferença de preço pago ao nosso café quando comparado a cafés de melhor qualidade, como os do Quênia, Etiópia e Colômbia, que a perda era de cerca de um bilhão de dólares por ano.

Sampaio & Azevedo (1989) afirmaram que a colheita do café por derriça no chão, a predominante no Brasil, permite a obtenção de um produto heterogêneo, apresentando diferentes estádios de maturação, que vão desde o grão verde até o seco, passando pelo maduro. A derriça no chão e outros fatores de manejo (adubação e variedade), somados às condições climáticas (umidade relativa e temperatura) locais, têm sido os principais responsáveis pela obtenção de um produto de baixo padrão, no que diz respeito à qualidade da bebida e ao tipo de grão.

Vilela & Pereira (1998) asseguraram que cafeicultores de uma mesma região e que cultivam a mesma espécie e cultivar de café podem obter cafés de qualidades distintas. Isto se deve a tratos culturais e cuidados na colheita e pós-colheita diferentes, devido a condições técnicas, econômicas, disponibilidade de mão-de-obra e equipamentos.

Além da importância comercial – o comércio internacional de grãos de café verde só é inferior ao comércio de petróleo (Amorim, 1972; Moreira et al., 2000) – o café tem também uma grande importância social porque milhares de famílias tiram seu sustento da cultura, colheita e processamento do café. Segundo a Coordenação da Bancada do Agronegócio-Café (2004), são 8,4 milhões de pessoas empregadas nesta atividade no Brasil, 370 mil propriedades agrícolas, sendo 25% destas de agricultura familiar. É a atividade agrícola que mais emprega; segundo informações de organismos internacionais, de 20 a 25 milhões de cafeicultores em todo o mundo estão prestes a falir. Isto constitui não apenas um problema econômico, mas também um problema social muito grave. Como produtores ou simplesmente como trabalhadores, a sobrevivência dessas pessoas depende do café. Isto demonstra a importância e, mesmo, a necessidade

de o Brasil se manter líder mundial na produção e exportação desse produto. Se essa liderança é consumada em quantidade, é necessário que ela se torne real também em qualidade.

2.2 A classificação do café

A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos aprovou, em março de 1978, a Resolução nº 12.178, que fixa padrões de qualidade e identidade para alimentos e bebidas incluindo o café, classificando-o quanto ao tipo, bebida, peneira e cor (Carvalho & Chalfoun, 1985).

Todas essas classificações estão relacionadas à qualidade do café, mas, para o propósito deste trabalho, será considerada a classificação quanto ao tipo, que é baseada na quantidade de defeitos em uma amostra padrão de grãos de café e faz-se necessária também a classificação quanto à bebida. Os defeitos são classificados como intrínsecos ou grãos imperfeitos, como grãos pretos, verdes, ardidos, chochos, mal granados, quebrados e brocados, e defeitos extrínsecos ou impurezas, como coco, marinheiro, cascas, paus, torrões e pedras.

Os defeitos de natureza intrínseca, que são grãos alterados, são resultantes de aplicação imperfeita de processos agrícolas e industriais ou por modificações de origem genética ou fisiológica. Os defeitos de natureza extrínseca, que são elementos estranhos ao café beneficiado, são resultantes de falhas no processo de beneficiamento (Myia et al., 1973/74).

Cada grão imperfeito e cada impureza tem uma correspondência em número de defeitos. Segundo Camargo & Queiroz Teles (1953), a Bolsa de Café de Nova York criou, para o comércio brasileiro, uma tabela especial de “equivalência de defeitos” com a qual se regem as classificações por tipo, isto é, pelo aspecto exterior de limpeza do produto. Duas foram as tabelas de classificação organizadas, tendo em vista o tamanho da amostra: uma referente a

latas de 300 g e outra referente às de 450 g. A Tabela 1 de “equivalência de defeitos” tomou por base o defeito máximo encontrado numa amostra, quer pela cor quer pelos prejuízos que acarreta à bebida, ou seja, o grão preto. Um grão preto representa um defeito.

TABELA 1 Tipos de defeitos e suas equivalências em defeitos para amostras de 300 g

Quantidade de defeitos	Tipo de defeito	Equivalência em defeito (ou em grão preto)
1	Grão preto	1
5	Grãos verdes	1
2	Grãos ardidos	1
3	Conchas	1
5	Chochos	1
5	Quebrados	1
1	Pedra ou pau grandes	2 a 3
1	Pedra ou pau regulares	1
3	Pedras ou paus pequenos	1
1	Coco	1
1	Casca grande	1
3	Cascas pequenas	1
2	Marinheiros	1

Fonte: Camargo & Queiroz Telles, 1953

De acordo com esse critério, o café é classificado nos tipos 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, que correspondem, respectivamente, a 4, 12, 26, 46, 86, 160 e 360 defeitos. Portanto, quanto maior o número correspondente ao tipo do café, maior será o número de defeitos presentes, pior a sua qualidade e, conseqüentemente, mais baixo será o seu preço.

A classificação de acordo com a bebida é feita por pessoas especialmente treinadas, os provadores, por meio da chamada análise sensorial ou prova de xícara. Uma quantidade padrão de pó de café (10 g), de torração

clara e moagem grossa, é adicionada a 100 mL de água mineral aquecida até o ponto de início da ebulição. Sentido o aroma e o sabor do café, o provador, segundo uma tabela oficial, pode classificá-lo como de bebida:

- estritamente mole – quando apresenta gosto suave, brando e acentuadamente adocicado.
- mole – quando apresenta gosto suave e adocicado.
- apenas mole – apresenta gosto não muito suave e levemente adocicado.
- dura – quando o gosto é acre, áspero e adstringente.
- riada – quando apresenta gosto leve de fenol ou iodofórmio.
- rio – quando apresenta gosto acentuado de fenol ou iodofórmio.

Esta ordem classifica os cafés em sentido decrescente de qualidade, sendo, portanto, a classificação estritamente mole a que identifica os cafés de melhor qualidade e a classificação rio a que identifica os cafés de pior qualidade.

2.3 Os defeitos do café

Krug (1945) afirmou que, apesar dos estudos desenvolvidos no Brasil e no exterior, não se sabe ainda qual a origem dos cafés que fornecem bebida dura. Mas como são os cafés secos, principalmente os do chão, os que dão pior bebida e também os mais infectados por microrganismos, esta é uma boa indicação de que os cafés duros podem ser o resultado das atividades de fungos e bactérias. Em suas experiências, Krug comprovou que em frutos já secos e contaminados por fungos, quando umedecidos pela chuva, a qualidade da bebida deteriorava rapidamente. Isto indicava que substâncias da polpa, pela ação da água, se difundiam para a semente.

Especial atenção tem sido dedicada aos grãos verdes, ardidos e pretos, que são defeitos intrínsecos que apresentam uma composição química diferente dos grãos normais e, por isso, prejudicam a qualidade da bebida café.

De acordo com Tosello (1962) e Teixeira et al. (1971), a qualidade da bebida do café beneficiado já está definida, mas pode ser um pouco melhorada com o rebeneficiamento, quando são eliminados os grãos fermentados-ardidos, pretos e verdes. Afirmaram ainda que os grãos ardidos, pretos e verdes são os que mais influem na bebida e são também os mais difíceis de eliminar.

Estudos já realizados confirmaram que os defeitos que causam maior prejuízo à qualidade final do café são os grãos pretos, verdes e ardidos. Estes defeitos prejudicam não só o tipo do café, mas também o aspecto, a torração e, o mais importante, a bebida (Teixeira et al. 1971).

Miya et al. (1973/74) asseguram que os defeitos podem ser de natureza intrínseca, resultantes de imperfeições na aplicação de processos agrícolas e industriais e de alterações de origem genética ou fisiológica, em que se enquadram os grãos pretos, verdes, ardidos, chochos, mal-granados, brocados e quebrados, e extrínseca, defeitos que são, na verdade, elementos estranhos ao café beneficiado como coco, marinheiro, casca, pau, pedra e torrão.

Apesar de não falar em defeitos do café, Bitancourt (1957) concluiu que o que determina a má qualidade da bebida, durante o processo de secagem, são as condições físicas, temperatura, umidade e grau de arejamento que favorecem o crescimento de fungos, leveduras e bactérias.

Quanto à origem dos grãos pretos verdes e ardidos, não há um consenso. Carvalho et al. (1970) e Coelho (2000) verificaram que existem poucas informações sobre as causas e origem desses três defeitos, que são os mais indesejáveis. Apenas tem-se identificado que prejudicam a qualidade da bebida. Um melhor conhecimento sobre os referidos defeitos se faz necessário, pois a identificação de sua origem talvez possa fornecer indicações de como evitá-los,

melhorando o tipo do café e, conseqüentemente, o seu valor comercial. Os autores afirmaram que vários estudos já comprovaram que retirar esses defeitos do café melhora a qualidade da bebida, enquanto outros comprovaram que acrescentá-los em diferentes porcentagens piora a qualidade da bebida. Estes fatos deixam claro que os defeitos preto, ardido e verde são prejudiciais à qualidade da bebida do café e não somente à bebida mas também ao aspecto, ao tipo e à torração.

Ainda não estão bem esclarecidas as origens e causas de alguns defeitos. O aparecimento desses é atribuída a falhas no processo ainda no campo, na colheita, nos procedimentos pós-colheita, acarretando perdas no *flavor* e dificuldades na torração (Illy & Viani, 1995).

Bartholo et al. (1989) atribuíram o surgimento dos defeitos a deficiências nutricionais da planta, ataque de microrganismos, umidade relativa do ar muito elevada e procedimentos inadequados na colheita e pós-colheita. Segundo eles, a ocorrência de fermentações é o fator que mais prejudica a bebida do café, ocasionada não só por descuido no preparo mas também por condições climáticas adversas, tais como temperatura e umidade muito altas.

O fruto maduro do café é altamente perecível devido à umidade elevada com que é colhido e à composição em açúcares de sua polpa. Isso pode favorecer a fermentação que provoca o aparecimento de grãos beneficiados ardidos e pretos, os quais, em grande porcentagem, prejudicam o café quanto ao tipo e à qualidade da bebida (Vilela, 1997).

Os principais defeitos intrínsecos do café, que afetam mais a qualidade, são o "verde", "ardido" e "preto". A ocorrência de defeitos tem sido atribuída a diversos fatores, como deficiências nutricionais, ataque de microrganismos e elevada umidade relativa do ar aliada a procedimentos inadequados na colheita e pós-colheita. Assim, lavouras mal adubadas, concorrência de plantas daninhas e ataque de pragas podem originar frutos com má formação, suscetíveis a invasões

fúngicas e queda precoce, ocasionando fermentações indesejáveis que reduzem a qualidade dos grãos (Vilela & Pereira, 1998)

Carvalho et al. (1970) conduziram uma pesquisa com cafés colhidos mensalmente no período de abril de 1967 a março de 1968 e de maio de 1968 a abril de 1969, em Campinas, SP, com o objetivo de estudar a ocorrência desses defeitos do café em várias fases da maturação dos frutos. Em cada colheita, o café foi separado em frações identificadas como frutos verdes, meio maduros, maduros, passa, seco normal, “seco anormal” e café do chão. Nessas frações foi verificado se havia e quanto havia dos referidos defeitos. Eles constataram que os frutos que caíam das plantas e permaneciam debaixo delas mostraram valores que crescem da primeira colheita para a última, quando a porcentagem de grãos pretos atingiu 36% na 12^a colheita, e 61% de grãos ardidos na 11^a colheita. Ou seja, o contato com o solo e a umidade favoreceu o surgimento de grãos pretos e ardidos. Já os grãos de película esverdeada apareceram nos frutos caídos de forma decrescente e somente até a 6^a colheita. Os grãos ardidos tiveram maior frequência nos frutos identificados como secos no chão e decresceram em ordem nas frações: seco normal, seco anormal, verde, meio maduro, maduro e passa. Concluiu-se, com esses resultados, que o defeito ardido não é proveniente apenas de fermentações indesejadas, como geralmente é considerado. Existem outras causas.

Os grãos pretos tiveram maior frequência na fração frutos secos no chão e, em ordem decrescente, nos frutos seco normal e seco anormal, não ocorrendo nas demais frações. Parece razoável concluir que os grãos pretos representam o mais avançado estado de deterioração do endosperma. Os estágios iniciais são caracterizados, provavelmente, por diferentes graus de marrom.

Os chamados “defeitos do café” podem ter sua origem na árvore, na colheita, no terreiro e no beneficiamento e podem ser devido a fatores genéticos, climáticos ou fisiológicos, ataque de insetos, colheita mal feita, fermentações

nocivas, umidade excessiva do grão, falta de cuidado no manuseio e má regulagem de máquinas (SINDICAFÉ, 2003).

Mendonça et al. (2003) investigaram física e quimicamente os defeitos de café (PVA), com o objetivo de identificar compostos ou classe de compostos presentes em tais grãos que possam ser utilizados como parâmetros relevantes no estudo da influência desses grãos na qualidade do produto final e que também permitam identificar a presença de PVA em cafés torrados e moídos. Estes autores constataram que os grãos pretos apresentam massa específica e luminosidade inferiores aos demais; não foram identificadas diferenças para as concentrações de cafeína entre os grãos pretos, verdes e ardidos; os três tipos de grãos crus apresentam os mesmos níveis de trigonelina; os grãos pretos crus apresentaram menor concentração do ácido 5-cafeoilquínico quando comparados com os demais.

2.3.1 Os grãos verdes

Os grãos de café classificados como “defeito verde” são assim denominados porque apresentam uma coloração verde mais intensa que os demais grãos.

Illy & Viani (1995) descreveram esse tipo de grãos como aqueles que podem ser identificados por apresentarem a película prateada da semente de coloração verde brilhante. Quando esses grãos são examinados ao microscópio, é visível que as paredes celulares são mais finas (baixo teor de celulose), o que denuncia seu amadurecimento incompleto. Possuem, ainda, sabor metálico e adstringente, baixo teor de lipídios e ácido oléico.

Acreditava-se que os grãos verdes eram oriundos apenas dos frutos colhidos verdes, mas alguns pesquisadores já demonstraram que esse defeito

aparece, em proporções diferentes, também nos frutos meio maduro, maduro, passa, seco normal, seco anormal e caído no chão.

Carvalho et al. (1970) afirmaram que a cor verde é devido à película prateada que retém um pigmento verde, provavelmente clorofila. Eles encontraram maiores porcentagens destes grãos na fração frutos verdes, mas eles também foram encontrados nos frutos meio maduros, maduros, passa, seco normal, seco anormal e nos frutos caídos no chão. O fato desses grãos estarem presentes em todas as frações correspondentes a diferentes estádios de maturação dos frutos parece indicar que, embora classificados como de película esverdeada, tais grãos são de origem complexa e devem envolver diferentes graus de deterioração do endosperma, ocasionados por causas várias. Eles existem com freqüência elevada nos frutos classificados como café seco anormal. São frutos que apresentam exocarpo preto-fosco. Este fato vem confirmar a suposição de que esses frutos passaram de verde para seco sem atingir o estágio de maturação.

Mazzafera (1999) assegurou que a presença dos grãos verdes e preto-verdes nas amostras de café cru é devido à alta porcentagem de frutos ainda verdes (imaturados) na colheita. Em seu trabalho de determinação da composição química destes cafés defeitos, este autor concluiu que, embora a influência de cada componente do grão de café cru que determina a qualidade da bebida ainda não tenha sido estabelecida, seus resultados mostraram que a presença dos grãos verdes e preto-verdes pode mudar drasticamente a composição química do produto final. Ele constatou que os grãos não defeituosos ou bons são mais densos e apresentam maior umidade que os grãos verdes e preto-verdes. Quanto ao pH, não há grande diferença entre eles, mas os grãos verdes apresentaram maior acidez titulável. A sacarose foi o principal carboidrato solúvel encontrado, com maior teor nos grãos bons que nos defeitos. Já os açúcares redutores foram encontrados em maiores quantidades nos grãos verdes e nos bons. O teor de

proteínas aumentou dos grãos preto-verdes para os bons, mas o teor de aminoácidos livres foi maior nos grãos verdes. A concentração de ácido 5-cafeoilquínico e fenóis solúveis foi também alta nos grãos verdes, aumentando no sentido preto-verdes para grãos bons. A atividade da polifenol oxidase foi menor nos grãos verdes e resultado semelhante foi verificado para o teor de cafeína. Quanto ao teor de óleos totais, este foi maior nos grãos bons. Ao misturar os grãos e analisar a composição química da mistura, o autor chegou à seguinte conclusão: embora a influência de cada componente do grão de café cru que determina a qualidade da bebida nunca tenha sido estabelecida, os resultados mostraram que a presença de grãos defeituosos pode alterar drasticamente a composição química do produto final.

Alguns autores afirmam que a colheita em uma única etapa e a pressa para iniciá-la são as principais causas da alta porcentagem de grãos verdes nos cafés brasileiros. Além do prejuízo na qualidade da bebida, os frutos colhidos verdes prejudicam também a classificação do produto. De acordo com Vilela (1997), dependendo das condições de secagem, os grãos verdes produzem os grãos denominados preto-verdes, cuja coloração é, na verdade, marrom. Na tabela de equivalência de defeitos, usada para a classificação do café por tipo, são necessários cinco grãos verdes para corresponder a um defeito; os grãos preto-verdes são classificados como ardidos e, para estes, a equivalência é de dois grãos para um defeito.

Rena & Maestri (1985) afirmaram que o teor de proteína e aminoácidos aumenta durante a maturação do fruto do cafeeiro e que as proteínas solúveis e os aminoácidos aumentam consideravelmente no final do processo. Os níveis de açúcares totais, açúcares redutores e sacarose também se elevam a partir do início da maturação.

O verde causa prejuízo para o sabor da bebida, tipo e rendimento no beneficiamento. Deve-se considerar como ideal, no máximo, 5% de verdes,

porém, em anos de maturação desuniforme, toleram-se teores de até 20%, o que prejudica a qualidade do café (Vilela, 1997)

Myia et al. (1973/74) constataram, em suas experiências com cafés classificados como mole e duro, que apenas 5% de defeito verde são suficientes para alterar a qualidade do café bebida mole e 40% deste defeito alteram as características do café bebida dura.

Abreu et al. (1996), pesquisaram o efeito que os grãos verdes causam na composição química de cafés classificados como bebida estritamente mole. Constataram os autores que a adição crescente de defeito verde nesse tipo de café resultou em decréscimos nas atividades da polifenol oxidase e peroxidase e nos valores do índice de coloração das misturas; em aumento na acidez total e nos compostos fenólicos, mas não influenciou os teores de proteína bruta.

Pereira (1997) averiguou que café classificado como bebida estritamente mole mantém esta característica com quantidades inferiores a 2,89% de defeito verde; porcentagens variando de 2,89% até 12,45% deste defeito dão ao café características de mole e apenas mole; torna-se duro com porcentagens de defeito verde variando de 12,46% a 26,79%; acima desta porcentagem o café assume características de riado e rio.

2.3.2 Os grãos ardidos

A origem dos grãos classificados como ardidos não é bem conhecida. Quanto ao aspecto físico, esses grãos têm coloração marrom ou parda, densidade inferior aos grãos normais e cheiro desagradável quando moídos. Provavelmente por isso são denominados, em inglês, de *stinkers* (aquele que fede).

Os grãos ardidos, de endosperma marrom e impressão de café deteriorado, podem ter origem em frutos caídos no chão, quando começa o processo de deterioração. Mas há trabalhos que mostram que, embora em

pequena porcentagem, esse defeito é encontrado também em frutos ainda verdes, meio maduros, maduros, passa e seco anormal. No café seco na planta, é consideravelmente alta a quantidade de grãos ardidos, com porcentagem média pouco inferior àquela encontrada em café do chão. Nas várias etapas de colheita, a porcentagem de grãos ardidos nas frações seco normal, seco anormal e café do chão aumenta bastante à medida que se retarda a retirada desses frutos da planta ou do chão (Carvalho et al., 1970).

Os grãos ardidos são encontrados principalmente em cafés brasileiros e possuem sabor azedo. Quando examinados ao microscópio, encontram-se evidências de que esses grãos são originários de grãos maduros que, provavelmente, sofreram injúrias no processamento do café ou foram infectados por fungos (Illy & Vianni, 1995).

Para Zuluaga-Vasco (1990), o grão ardido pode ser considerado como o último estado do grão sobrefermentado e se caracteriza por sua coloração marrom, expulsão do embrião e produção de vapores ácidos. Surgem, aparentemente, de más condições de processo no preparo do café, tais como armazenamento prolongado das cerejas, despulpamento com água suja e armazenamento depois de uma seca insuficiente. Afirma também este autor que fatores climáticos, evolução brusca do estágio verde para o seco, superamadurecimento, ataque de doenças e pragas que provocam a queda dos frutos ainda verdes e, ainda, a permanência de frutos secos no solo ou na planta podem provocar infecções microbianas e fermentações que vão resultar na produção de café de qualidade inferior.

Os grãos ardidos podem apresentar variações no aspecto com uma parte apresentando coloração preta, dificultando assim sua classificação, o que leva a pensar que o grão ardido pode representar uma fase da deterioração do café e que, no final, possivelmente, ele se tornará um grão preto (Coelho, 2000).

Trabalhos desenvolvidos por vários autores chegaram a conclusões semelhantes, ou seja, quantidades relativamente pequenas de grãos ardidos alteram a qualidade dos cafés finos.

Teixeira et al. (1971), analisando a influência de grãos ardidos em ligas com cafés de bebida mole, concluíram que os grãos ardidos prejudicam sensivelmente a bebida e seu efeito é aproximadamente linear; porcentagens de grãos ardidos iguais ou maiores que 15% causam prejuízo sensível à bebida do café.

Myia et al. (1973/74) constataram, em suas experiências com cafés classificados como mole e duro, que apenas 5% de grãos ardidos são suficientes para alterar a qualidade do café bebida mole e 20% alteram o café bebida dura.

Pereira (1997), trabalhando com a atividade da polifenoloxidase em misturas de defeitos com café estritamente mole, constatou que porcentagens de grãos ardidos variando de 1,44% a 9,95% podem transformar este tipo de café em café mole e apenas mole. Porcentagens entre 9,95% e 22,70% dão ao café estritamente mole características de café duro e, com porcentagens superiores a 22,70%, o café é classificado como riado e rio.

2.3.3 Os grãos pretos

O grão preto é considerado o mais deteriorado dos defeitos e, por isso, na Tabela Oficial de Classificação sua equivalência é de 1:1, ou seja, cada grão preto corresponde a um defeito. Neste tipo de grão o endosperma é completamente preto, o que o torna bem visível.

A origem deste defeito é geralmente considerada como resultado de fermentações e infecções microbianas sofridas pelos grãos normais por ficarem muito tempo nos cafeeiros ou debaixo destes em contato com o solo. Mas há também os defeitos de origem fisiológica.

Os grãos pretos e os grãos verdes são considerados defeitos sérios porque afetam a qualidade da bebida do café. Os primeiros, por exemplo, conferem um “*flavor*” pesado à bebida (Clarck 1987, citado por Mazzafera, 1999).

Carvalho et al. (1970) descreveram o defeito “grão preto” como aquele que tem o endosperma de cor preta; ainda que a película prateada esteja em parte aderida, é classificado como tal. É um defeito bastante visível e facilmente reconhecível. Supõe-se que seja originário da deterioração ocorrida por causa do longo tempo de contato do fruto com o solo, mas foi encontrado nas frações café seco normal e café seco anormal, além da fração seco no chão, como se esperava. Entre os grãos ardidos foram encontrados grãos com uma parte preta. Isso dificulta a classificação de tais grãos, mas fortalece a tese que afirma serem os grãos pretos resultantes do avanço da deterioração dos grãos ardidos.

Germán (1973) citou diversos autores para mostrar as causas de surgimento dos grãos pretos, que são: chuvas tardias e baixas anormais na temperatura, déficit agudo de carboidratos, fatores ambientais e desequilíbrio na fertilização, falta de umidade na época de formação do endosperma e superprodução. Em seu experimento que consistia em controlar a umidade do solo em que os cafeeiros estavam plantados, ele chegou à seguinte conclusão: o problema de formação de grãos pretos de café é de natureza fisiológica. É provocado por uma falta de água para o cafeeiro no período entre 13 e 17 semanas após a floração, o que provavelmente leva a uma alteração no metabolismo de carboidratos ou a um déficit destes compostos na planta neste período.

Este experimento foi conduzido na Colômbia; parece uma realidade bem diferente do Brasil. O autor fala na ocorrência de até 15% de grãos pretos no café, fenômeno que não se verifica por aqui, onde a ocorrência de grãos pretos é geralmente baixa.

A partir dos trabalhos já realizados não é possível concluir com precisão qual a origem dos grãos pretos do café, mas sabe-se que podem aparecer nas várias fases de maturação dos frutos e que, no café colhido no estádio cereja, a quantidade destes grãos diminui consideravelmente (Coelho, 2000).

Teixeira et al. (1968), em seu trabalho sobre a influência de grãos pretos na qualidade da bebida de café classificado como bebida mole, constataram que os grãos pretos prejudicam sensivelmente a bebida e seu efeito é aproximadamente linear. Quantidades correspondentes a 10% destes grãos foram suficientes para que a mistura fosse classificada como bebida dura.

Camargo & Queiroz Telles (1953) já reconheciam a capacidade dos grãos pretos de deteriorarem a bebida do café. Segundo estes autores que a tabela de equivalência de defeitos tomou o grão preto como defeito máximo encontrado numa amostra de café, pelos prejuízos que ele acarreta à bebida. Este defeito constitui, de fato, o último estágio de fermentação do grão, a sua quase podridão. Ele geralmente deriva da permanência demorada do café em contato com a umidade e com o chão, no processo das “varrições”. As gretas nos terreiros são “fábricas de pretos”.

A qualidade da bebida de uma amostra de café depende da proporção de grãos deteriorados e do grau de deterioração desses grãos (Lazzarine & Moraes, 1958). O preto, tanto o da roça como o do terreiro, é um dos defeitos mais graves do café; é o grão que pode ser considerado apodrecido e que, por isso mesmo, prejudica realmente a bebida do café, tornando-a a pior possível. É a bebida rio, que o paladar repele pelo seu mau gosto (Raposo, 1959).

Fairbanks Barbosa (1963) chamou a atenção para o fato de o grão preto ser tomado como padrão, ou defeito capital, por ser o que mais afeta a qualidade do café e o mais difícil de ser evitado.

No trabalho de Myia et al. (1973/74), apenas 2% de grãos pretos foram suficientes para alterar o café bebida mole e 4,5 % alteraram o café bebida dura.

Na análise da queda de atividade da polifenol oxidase, Pereira (1997) verificou que quantidades entre 1,04% e 5,16% de grãos pretos depreciam o café estritamente mole, fazendo sua classificação passar para mole ou apenas mole. Porcentagens entre 5,16% e 14,11% deram ao café estritamente mole características de café classificado como duro e quantidades superiores a 14,11% deram ao mesmo café características de café riado e rio.

2.4 Características químicas dos grãos de café

Considerando-se que as substâncias que conferem características desejáveis ou não ao café torrado são originárias das substâncias presentes nos grãos crus, certamente há uma diferença química, tanto em qualidade quanto em quantidade, entre as substâncias presentes nos diferentes tipos de grãos. A grande pergunta é: que substâncias são estas? Já foram realizados trabalhos que buscam relacionar composição química dos grãos crus com qualidade da bebida dos grãos torrados, mas, devido à complexidade, tanto da composição química do grão quanto das reações pirolíticas no processo de torração, aliada às dificuldades de separar e analisar quantitativamente cada substância ou classe de substâncias presentes no café, não se obteve até hoje um resultado satisfatório.

A diferença genética e os fatores ambientais são os responsáveis pelas variações na composição química, qualitativa e quantitativa, das sementes de café (Zuluaga-Vasco 1990).

O sabor característico do café é devido à presença de vários constituintes químicos voláteis e não-voláteis, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, compostos fenólicos e também à ação de enzimas sobre alguns destes constituintes, o que gera, como produtos de reações, compostos que interferem no sabor e odor dele (Carvalho et al., 1997)



Os grãos de café verdes (crus) não são consumidos como tais e são geralmente considerados como tendo aroma ou *flavor* não agradáveis. Contudo, eles possuem um grande número de voláteis, muitos dos quais aumentam em concentração durante a torração do café, enquanto outros tendem a decrescer devido à degradação. Compostos como hidrocarbonetos alifáticos, piridinas, quinolinas, pirazinas, pirróis, arilaminas e poliaminas têm sido encontrados no café verde (Dart & Nursten, 1985).

De Maria et al. (1994) afirmam que as quantidades e a composição dos precursores do *flavor* no café verde podem ter um efeito dramático na qualidade do produto final, o café torrado. Asseguram ainda que a fração do café constituída de substâncias de massas moleculares mais baixas produz um perfil mais rico que aquela de substâncias de altas massas moleculares e isto é devido à presença de precursores do *flavor*, tais como ácidos clorogênicos, trigonelina, sacarose e aminoácidos, os quais estão disponíveis e prontos para reagir.

De Maria et al. (1996), investigaram as frações do café verde solúveis em água, tanto aquela formada de compostos de baixa massa molecular quanto a formada de compostos de alta massa molecular e os voláteis do café formados a partir desses compostos. Os autores constataram que a torração promoveu uma extensa degradação da trigonelina, da sacarose, dos aminoácidos e das arabinogalactanas. Constataram também que os furanos presentes no café torrado não são formados apenas pela degradação da sacarose, mas também pela pirólise da arabinogalactana; as pirazinas parecem ser formadas essencialmente pela pirólise dos hidroxiaminoácidos e a piridina encontrada no café torrado não é formada exclusivamente pela degradação da trigonelina mas também pela pirólise das proteínas. Portanto, estas frações são relevantes e representativas dos precursores do aroma do café.

A quantidade de compostos orgânicos, como celulose, hemicelulose, óleos, trigonelina, ácidos clorogênicos, compostos nitrogenados, etc., variam

dependendo do local da cultura, variedade do café, etc. O sabor e o aroma do café são dados por compostos voláteis e não voláteis presentes no grão antes da torração e depois desta. O equilíbrio na mistura destes compostos para a formação de sabor e do aroma é importante para a obtenção de uma bebida de boa qualidade e que a maior ou a menor proporção de um composto ou outro podem afetar sensivelmente a qualidade da bebida do café (Amorim, 1968).

As pesquisas sobre qualidade do café têm se concentrado em determinar que substâncias presentes nele conferem-lhe as características desejáveis. Pereira (1997) afirma que essas características dependem de fatores como: a) composição química dos grãos, determinada por fatores genéticos, ambientais e culturais; b) os métodos de colheita, processamento e armazenamento; c) torração e preparo da bebida. Os fatores citados nos dois últimos itens modificam a constituição química dos grãos, alterações essas dependentes da composição original dos mesmos. A composição química dos grãos nos diferentes estádios de maturação bem como os cuidados na colheita e secagem dos mesmos determinam o tipo de café a ser obtido.

Um problema em avaliar análises químicas descritas para classes de compostos naturais é que a complexidade das combinações na natureza é grande e, freqüentemente, essas análises não podem ser exatamente reproduzidas (Sivetz, 1963).

Amstalden et al. (2001), em seu trabalho de determinação de voláteis de café usando um amostrador automático de *head space* para cromatografia gasosa de alta resolução associada à espectrometria de massas, constataram que alguns componentes do aroma citados na literatura como importantes e que poderiam estar presentes nas amostras que usaram em concentrações detectáveis pelo método empregado, não foram encontrados. Segundo eles, isso reforça a importância das influências regionais e de processamento na qualidade do café.

Amorim (1968), Pereira (1997) e outros autores têm afirmado que um parâmetro para avaliar a qualidade do café é o nível de atividade da polifenol oxidase. Segundo eles, quanto maior a atividade desta enzima no extrato do café, melhor é a qualidade desse café. Citando Calle, que sugere que nos cafés de boa qualidade são encontrados mais compostos aldeídicos que nos de má qualidade, Amorim, no mesmo trabalho, afirma que os ácidos clorogênicos, o ácido cafeico e outros polifenóis são sabidamente anti-oxidantes para aldeídos. Em condições precárias de colheita e armazenamento, a polifenol oxidase ataca os compostos fenólicos, diminuindo a proteção dos compostos aldeídicos e, ao mesmo tempo, produzindo quinonas que atuam como inibidores da polifenol oxidase. Isto parece explicar a baixa atividade da enzima em cafés de baixa qualidade.

Arcila-Pulgarin & Valencia-Aristizábal (1975), na busca de um parâmetro químico para auxiliar os parâmetros físicos e organolépticos na avaliação da qualidade da bebida do café, constataram, entre outras coisas, que existe uma relação inversa entre a atividade da polifenoloxidase e a acidez da bebida e uma relação direta com o corpo da mesma. Ou seja, quanto maior a atividade da polifenol oxidase, maior será o corpo da bebida e menor a sua acidez.

Amorim et al. (1977), falando de transformações químicas e estruturais durante a deterioração da qualidade do café, afirmaram que as membranas celulares possuem lipídios e proteínas, e são estabilizadas por íons, principalmente cátions. Fatores externos, como temperatura, umidade e injúria podem alterar as estruturas dessas membranas, fazendo com que percam sua organização e seletividade. Isto ocorrendo, vários componentes químicos que são separados por estas membranas entram em contato com enzimas hidrolíticas e oxidativas. Estas transformações levam a mudanças de cor, densidade e também afetam a qualidade da bebida.

Mazzafera et al. (2002) citaram Clifford (1985) para afirmar que não existe relação direta da polifenol oxidase (PFO) com a qualidade da bebida, mas, a sua atividade estaria relacionada com o processo de perda de qualidade. Concluíram que existem problemas nos métodos de extração e dosagem da atividade de PFO e sugerem que o uso da atividade desta enzima como indicador de qualidade da bebida de café seja reavaliado.

Na Tabela 2 é mostrada a composição química do café verde. São apresentadas sete divisões entre substâncias e grupos de substâncias.

TABELA 2 Composição química do café verde

Classes e componentes	Porcentagens
1. Carboidratos	
• Açúcares redutores	1,0
• Sucrose	7,0
• Pectinas	2,0
• Amido	10,0
• Pentosanas	5,0
• Hemi-celulose	15,0
• Holo-celulose	18,0
• Lignina	2,0
2. Óleos	13,0
3. Proteínas	13,0
4. Cinza como óxido	4,0
5. Ácidos não voláteis	
• Clorogênico	7,0
• Oxálico	0,2
• Málico	0,3
• Cítrico	0,3
• Tartárico	0,4
6. Trigonelina	1,0
7. Cafeína	Arábica 1,0
	Robusta 2,0

Fonte: Sivetz, 1979

Comparando-se as espécies arábica e robusta, também nos grãos antes da torração, obtêm-se os valores mostrados na Tabela 3.

TABELA 3 Composição química dos cafés arábica e robusta verdes

Componentes	Arábica	Robusta
Minerais	3,0 – 4,2	4,0 – 4,5
Cafeína	0,9 – 1,2	1,6 – 2,4
Trigonelina	1,0 – 1,2	0,6 – 0,75
Lipídios	12,0 – 18,0	9,0 – 13,0
Ácidos clorogênicos totais	5,0 – 8,0	7,0 – 10,0
Ácidos alifáticos	1,5 – 2,0	
Oligossacarídeos	6,0 – 8,0	5,0 – 7,0
Polissacarídeos totais	50,0 – 55,0	37,0 – 47,0
Aminoácidos	2,0	2,0
Proteínas	11,0 – 13,0	11,0 – 13,0

Fonte: Clarke, 1985

Quanto aos grãos defeituosos (PVA), pouco se sabe sobre a sua composição química. Não há uma comparação qualitativa e nem quantitativa dos componentes químicos destes grãos com aqueles encontrados nos grãos normais. Não se sabe nem mesmo se os efeitos prejudiciais destes tipos de grãos aos cafés de boa qualidade, quando a eles misturados, estão relacionados às substâncias presentes neles, ou se substâncias indispensáveis à produção daquelas que conferem ao café torrado o sabor e o aroma desejados durante a torração estão ausentes ou em quantidades muito pequenas nestes grãos.

A deterioração dos grãos de café envolve, certamente, complexos mecanismos reativos, difíceis de serem elucidados sem a identificação precisa dos compostos químicos envolvidos (Coelho, 2000).

Os grãos verdes colhidos antes que os teores ideais de constituintes químicos fossem atingidos e os grãos ardidos e pretos que tiveram esses teores alterados por microrganismos na colheita, processamento e até mesmo no

armazenamento, não podem, portanto, contribuir para a formação das características positivas da bebida. Ao contrário, são responsáveis pelas qualidades indesejáveis do café. A redução na qualidade da bebida como consequência da presença de grãos “verdes”, “ardidos” e “pretos” no café beneficiado tem sido confirmada por diversas pesquisas. Porém, trabalhos relacionados à composição química destes defeitos, bem como às alterações que ocorrem na qualidade e composição química do café classificado como “estritamente mole”, em virtude da presença dos mesmos, são escassos (Pereira, 1997).

2.4.1 Os carboidratos

Wolf from et al. (1960) afirmaram que a literatura sobre carboidratos do grão de café é incompleta e freqüentemente conflitante. Em seu trabalho eles encontraram, em café verde, de 6% a 7% de sacarose e apenas traços de glicose. Encontraram também holocelulose que, quando hidrolisada, produziu arabinose, galactose, glicose e manose. Encontraram ainda pequena quantidade de lignina, celulose e pectina.

Feldman et al. (1969) encontraram, no café verde, de 50% a 60% de carboidratos, formados de 6% a 10% de sacarose, 5% a 12% de celulose, 3% de substâncias pécticas e o restante é constituído de polissacarídeos de alto peso molecular. Constataram ainda que a sacarose existe em grande quantidade no café verde, mas é rapidamente destruída no processo de torração e que aminoácidos e açúcares podem reagir de diferentes maneiras para produzir uma grande variedade de *flavors*.

Os carboidratos são transformados gradualmente com formação de polissacarídeos, oligossacarídeos, monômeros solúveis e material polimérico marrom (melanoidinas e caramelo).

Os polissacarídeos, ao contrário da sacarose, são estáveis e sobrevivem em grande quantidade ao processo de torração (Illy & Viani, 1995).

Segundo Redgwell et al. (2002), entre 12% e 40% dos polissacarídeos dos grãos de café são degradados no processo de torração, dependendo das condições em que essa torração é conduzida. As estabilidades térmicas das arabinogalactanas, galactomananas e celulose são notadamente diferentes. Enquanto as duas primeiras, em torra escura, degradam 60% e 36%, respectivamente, a degradação da celulose é desprezível. Constataram ainda que a degradação de polissacarídeos durante a torração é mais significativa que previamente documentada. Segundo eles, os resultados de seus trabalhos mostraram que as mudanças induzidas pela torração sobre os polissacarídeos são dos mais importantes fatores nas alterações físico-químicas do café durante o processo.

Os açúcares são uma classe de compostos de grande presença e importância no café. Segundo Vilela & Pereira (1998), eles figuram nesses grãos numa faixa entre 5% e 10%. A sacarose, o açúcar mais presente, é encontrada em teores que variam de 1,9% a 10%, enquanto os açúcares redutores em teores entre 0% e 5%. Esses teores dependem de fatores como local de cultivo e grau de maturação dos frutos.

A sacarose tanto reage quanto é decomposta formando substâncias voláteis e caramelo. A sacarose é termicamente instável e começa a se decompor por volta de 130°C, contribuindo para a formação do aroma, de substâncias poliméricas marrons e dióxido de carbono. Os anidroaçúcares formados inicialmente polimerizam-se ou reagem com outros componentes do café, tais como aminoácidos e proteínas. Numa torra clara, 90% da sacarose já foram degradados (Illy & Viani, 1995).

No grão cru, a sacarose é encontrada em percentuais em torno de 7%. Durante a torração este açúcar é transformado em produtos caramelizados

(responsáveis pela cor do café torrado). A sacarose sofre inicialmente uma desidratação seguida de hidrólise a açúcares redutores, devido à elevação de temperatura na pirólise. Após, os açúcares redutores são desidratados, polimerizados e parcialmente degradados a compostos orgânicos voláteis, água e gás carbônico (Carvalho & Chalfoun, 1985).

Navellier (1970), citado por Amorim (1972), afirmou que os açúcares presentes nos grãos de café podem não influenciar diretamente a qualidade da bebida, mas apenas a sua coloração, devido à caramelização ocorrida por temperaturas elevadas. Outros autores, porém, indicam a importância dos carboidratos, principalmente a sacarose, que é quase totalmente degradada durante a torração, e sua possível contribuição para o gosto do café, em particular devido às suas reações com aminoácidos e outros compostos.

Os açúcares redutores e os aminoácidos livres são precursores de um grande número de compostos voláteis do aroma do café. Os aminoácidos livres reagem com os açúcares redutores nas reações de Maillard ou degradações de Strecker, ou os compostos são termicamente degradados (Leino et al., 1992).

Os açúcares estão envolvidos nas reações de escurecimento não oxidativas, tanto na caramelização quanto nas reações de Maillard, reações complexas e pouco esclarecidas que, para ocorrerem, necessitam de um composto amínico - aminoácidos e proteínas, por exemplo - de um açúcar redutor e pequena quantidade de água (Fennema, 1993), condições que o grão de café satisfaz muito bem. Compostos α -dicarbonílicos resultantes da fase inicial da reação de Maillard podem participar da seqüência de reações denominada degradação de Strecker.

2.4.2 Os lipídios

Apesar de praticamente não sofrer alteração durante a torração, a fração lipídica dos grãos de café é importante porque, segundo Amorim (1968), o óleo de café atua durante a torração como uma peneira seletiva, isto é, os compostos aromáticos que são formados pela pirólise durante o aquecimento ficam retidos, em parte, neste óleo enquanto o restante é liberado. No café de melhor qualidade, nos bordos externos, há maior concentração de lipídios. Talvez esta localização seja favorável para uma maior retenção do aroma, melhorando assim a qualidade do produto.

Os ácidos graxos são importantes por reduzir a superfície de tensão dos cafés coados, ou seja, evitam a formação de espumas (Carvalho & Chalfoun, 1985).

2.4.3 As proteínas

O teor de proteínas é de fundamental importância no café. Essas proteínas se encontram no citoplasma ou ligadas a polissacarídeos da parede celular. No processo de torração são desnaturadas e os aminoácidos resultantes delas ou livres dão reações de formação de compostos de impacto no *flavor* do café.

Elas são a fonte de muitos componentes do aroma do café, compostos voláteis produzidos durante a torração desse produto. A torração do café verde desnatura e, por pirólise, decompõe a maioria das proteínas (Sivetz, 1963).

A perda de nitrogênio de aminoácidos, e portanto de proteína total, depende da severidade do processo de torração do café e é normalmente da ordem de 20-40% (Macrae, 1985). A torração leva à desnaturação e à degradação das proteínas e formação de melanoidinas (Illy & Viani, 1995).

2.4.4 Os aminoácidos

Os aminoácidos livres presentes no café verde são, provavelmente, o grupo de substâncias individuais mais importante em relação ao aroma final e, em menor grau, para o sabor das bebidas de café.

Eles estão presentes somente em quantidades que variam entre 0,15% a 0,25% e são destruídos em processos de torração mais drásticos. Apesar de seu importante papel na formulação do aroma, suas análises em café verde e a correlação entre seus níveis e a qualidade final do produto têm recebido escassa atenção. O café robusta contém mais altos níveis de aminoácidos, exceto o ácido glutâmico, que é 50% maior no café arábica (Macrae, 1985).

Os aminoácidos livres, apesar de figurarem em pequena quantidade no café, têm fundamental importância na qualidade do produto final porque são precursores de componentes do aroma do café.

Os aminoácidos termicamente estáveis (alanina, ácido glutâmico, glicina, leucina, fenilalanina e valina) aumentam em porcentagem durante a torração, enquanto os termicamente instáveis (arginina, cisteína, serina e treonina) decrescem. Os aminoácidos livres estão envolvidos em reações que produzem substâncias voláteis do aroma do café. A degradação é quase completa.

A reação de Maillard consome aminoácidos livres, peptídeos e proteínas com o grupo amino livre. Estes reagem com açúcares para formar glicosilaminas (Figura 1) e ou, também, aminocetonas, por condensação. As glicosilaminas rapidamente se rearranjam em aminoaldoses ou aminocetonas por meio dos rearranjos de Amadori ou Heyns. Após reação com outros constituintes do café contendo grupos hidroxila, são formados muitos constituintes componentes do aroma e pigmentos coloridos (Illy & Viani, 1995).

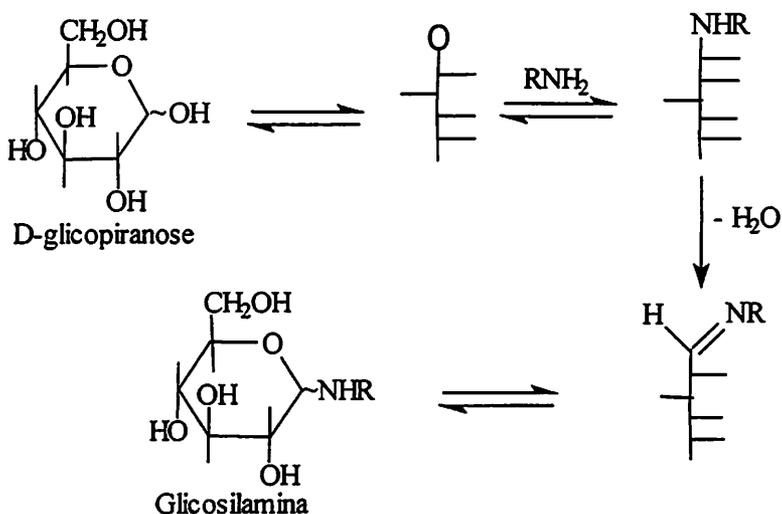


FIGURA 1 Formação de uma glicosilamina, fase inicial da reação de Maillard
 Fonte: Fennema, 1993

A glicosilamina assim formada sofre uma transposição de Amadori (Figura 2) para produzir um 1-amino-2-cetoaçúcar denominado composto de Amadori que, por vias diferentes, produz, no final, pigmentos melanoídicos, que incluem anéis pirazínicos e imidazólicos, além de outros produtos. As melanoidinas coloidais e insolúveis são o resultado de complexas reações aldólicas e de polimerizações (Fennema, 1993).

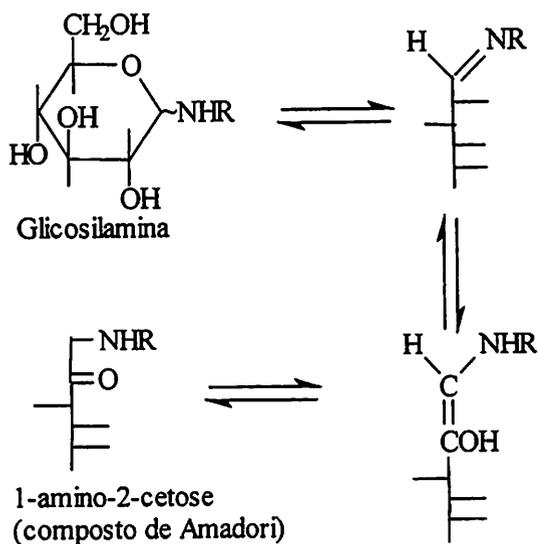


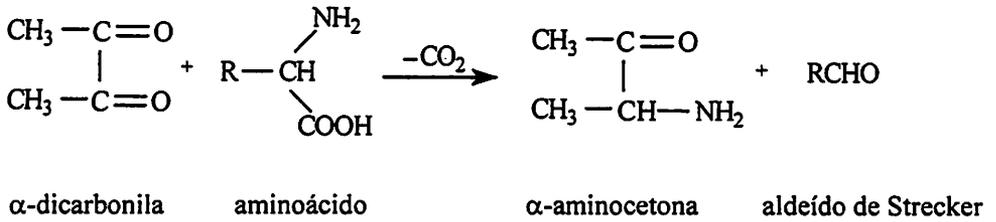
FIGURA 2 Transposição de Amadori a partir de uma glicosilamina
 Fonte: Fennema, 1993

A degradação de Strecker (Figura 3) é outra reação que consome aminoácidos. Consiste na reação de um aminoácido com um composto α -dicarbonílico com a formação de uma aminocetona. Subseqüentemente, moléculas de aminocetonas podem se condensar para formar pirazinas e outros compostos nitrogenados heterocíclicos, ou reagir com formaldeído para formar oxazóis (Illy & Viani, 1995).

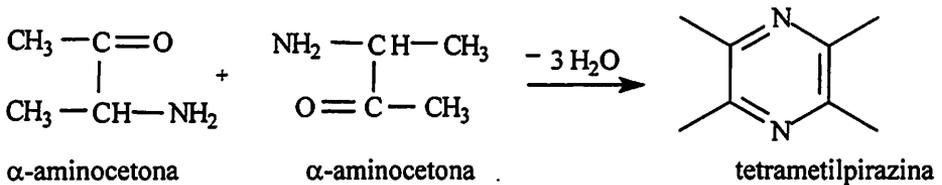
Os aminoácidos sulfurados (cisteína, cistina e metionina) são transformados em substâncias voláteis de enxofre de aroma intenso, como mercaptanas. Eles reagem também com açúcares redutores ou produtos intermediários da reação de Maillard para a formação de tiofenos e tiazóis.

Os hidroxiaminoácidos serina e treonina, pela reação com sacarose, produzem uma série de compostos heterocíclicos voláteis, entre os quais as alquil pirazinas são os mais importantes. A prolina e a hidroxiprolina podem

DEGRADAÇÃO DE STRECKER



FORMAÇÃO DE PIRAZINAS



FORMAÇÃO DE OXAZÓIS

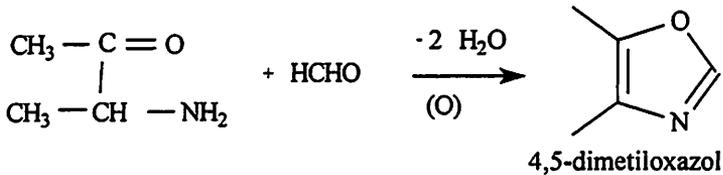


FIGURA 3 Degradação de aminoácidos via reação de Strecker
 Fonte: Illy & Viani, 1995

reagir com intermediários da reação de Maillard e produzir pirróis, piridinas e pirrolidinas. Hidroxiprolina dá alquil, acil e furfúril pirróis (Illy & Viani, 1995).

2.4.5 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são considerados como um complexo conhecido como ácidos clorogênicos (Figura 4), presentes no café em teores relativamente altos, entre 8-9%. Eles encontram-se presentes em todos os vegetais e abrangem

um grupo heterogêneo de substâncias, algumas com estruturas relativamente simples e outras mais complexas, como taninos e lignina. São representados por ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides, entre outros, dos quais a maioria tem sua origem nos ácidos cinâmico e benzóico (Ramirez, 1987; Coelho, 2000).

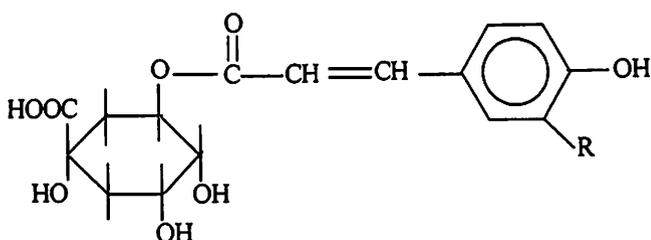


FIGURA 4 Fórmula estrutural geral dos ácidos clorogênicos. Se R = H, ác. 5-p-cumaroilquínico; se R = OH, ác. 5-cafeoilquínico; se R = OCH₃, ác. 5-feruloilquínico

Fonte: Moreira et al., 2000

Segundo Carelli et al. (1974), os grãos de café têm mostrado possuir um teor elevado de ácidos clorogênicos, mas isso pode variar tanto nas espécies quanto dentro de uma mesma espécie. Afirmam ainda estes autores que os ácidos clorogênicos podem melhorar a resistência das plantas a determinadas doenças. Segundo os autores, a relação entre cafeína e ácidos clorogênicos foi real para todas as espécies analisadas. *C. canephora*, com os maiores teores tanto de cafeína quanto de ácidos clorogênicos. *C. salvatrix*, apresentou os menores teores de ácido clorogênico e de cafeína. A cultivar ‘Laurina’, entretanto, é uma exceção. Tem um baixo teor de cafeína (0,6%) mas, o teor de ácidos clorogênicos é semelhante ao da cultivar ‘Mundo Novo’ (7,13% de ácidos clorogênicos e 1,2% de cafeína).

O ácido clorogênico ocorre em cafés crus em teores em torno de 7%, sendo um terço ou mesmo a metade dele destruídos durante a torração (Carvalho et al., 1997).

Na torração do café, os ácidos clorogênicos são gradualmente decompostos com formação de componentes do aroma, material polimérico (melanoidinas) e CO₂ (Illy & Viani, 1995). Eles têm uma contribuição significativa para a adstringência da bebida café, aceitável quando em baixa concentração mas de sensação desagradável quando em concentrações mais elevadas.

2.4.6 Trigonelina

Outras bases nitrogenadas têm sido encontradas no café; algumas são estáveis na temperatura de torração enquanto outras sofrem decomposição, dando compostos voláteis de importância para o aroma do produto. A trigonelina (Figura 5) tem recebido considerável atenção porque os compostos de sua degradação térmica são importantes sob os pontos de vista sensorial e nutricional. O nível de trigonelina encontrado no café depende da espécie, com café arábica contendo cerca de 1,0% e robusta 0,7% (Macrae, 1985).

Ela é parcialmente degradada durante a torração e a perda é proporcional à temperatura de torração. Perdem-se 60% a 180°C e 85% a 230°C. Constatou-se, em laboratório, a formação de várias alquil-pirazinas e pirróis na degradação

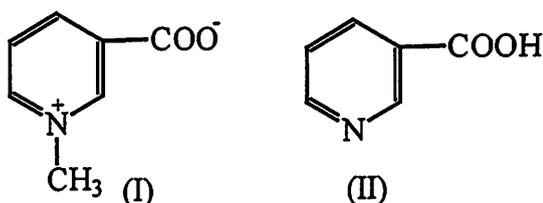


FIGURA 5 Fórmulas estruturais do trigonelina (I) e do ácido nicotínico (II)

de trigonelina (Viani & Horman, 1974, citado por Illy & Viani, 1995). Dos produtos não voláteis formados, os mais importantes são a niacina (ácido nicotínico) e a N-metilnicotinamida.

O ácido nicotínico é encontrado no café verde somente em níveis muito baixos (1,6 – 4,4 mg/100 g). Em tão baixos níveis essa vitamina (niacina) tem pouca ou nenhuma significância fisiológica. O café torrado, entretanto, tem maior teor de ácido nicotínico porque na torração ocorre a desmetilação da trigonelina convertendo-a no referido ácido em pequenas proporções (1% – 5%). O ácido nicotínico é muito solúvel em água, particularmente em água quente e é, portanto, todo extraído durante a preparação da bebida (Macrae, 1985).

2.4.7 Cafeína

A cafeína, 1,3,7-trimetil-2,6-dioxipurina ou 1,3,7-trimetilxantina (Figura 6), é o único alcalóide da xantina presente em quantidade significativa no café. A cafeína é um composto branco de ponto de fusão a 236°C e que sublima a 178°C. A cafeína é moderadamente solúvel em água (4,6%) a 40°C e também em solventes orgânicos (Macrae, 1985).

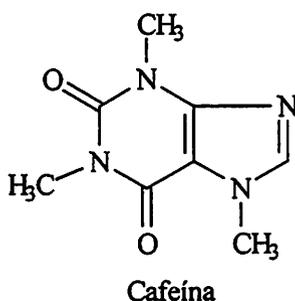


FIGURA 6 Fórmula estrutural da cafeína

A espécie *Coffea canephora* tem maior quantidade de cafeína que a espécie *Coffea arabica*. As pesquisas têm mostrado que fatores ambientais e culturais são menos importantes que os fatores genéticos no controle do teor de cafeína no café verde (Macrae, 1985).

Illy & Viani (1995) afirmam que a cafeína é termicamente muito estável e as pequenas perdas ocorridas na torração são devidas à sublimação (179°C). Provavelmente, a pequena porcentagem sublimada se deve à retenção da cafeína no interior da célula. Os autores afirmam ainda que não se constatou qualquer mecanismo de formação de cafeína durante a torração. Seu aumento durante esse processo é apenas percentual; a massa é, na realidade, um pouco menor que a inicial. Apenas pequena porcentagem do amargor do café é atribuída à cafeína (10% nos *blends* robusta).

2.4.8 Os ácidos

Alguns autores afirmam que os ácidos orgânicos voláteis com número de carbonos entre 2 e 12 afetam significativamente o *flavor* e a qualidade dos alimentos.

Especial interesse se dedica aos ácidos presentes no café. Coelho (2000) afirmou que a acidez da bebida de café é um dos atributos utilizados para a avaliação de sua qualidade e que tal acidez pode ter sua origem em fermentações que ocorrem nos grãos por meio de rotas bioquímicas variadas que levam à produção de vários compostos e, entre eles, ácidos.

A acidez da bebida destaca-se como um dos principais aspectos analisados sensorialmente para avaliação da qualidade do café, sabendo-se que sua intensidade varia predominantemente em função das condições climáticas durante a colheita e secagem, do local de origem, do tipo de processamento e do estágio de maturação dos frutos. Condições climáticas desfavoráveis propiciam a

ocorrência de fermentações indesejáveis na mucilagem que refletem acentuadamente na composição ácida dos mesmos. As fermentações acética e láctica parecem ser processos metabólicos naturais, porém, o manejo inadequado promove uma evolução para as fermentações propiônica e butírica, responsáveis pelo sabor indesejável de cebola e odor desagradável de ranço, respectivamente (Vilela & Pereira, 1998).

Existe uma acidez benéfica que contribui para a formação do sabor do café. A presença de pequenas quantidades dos ácidos málico, cítrico, oxálico e tartárico, confere ao café o sabor ácido desejável que, no café “gourmet”, é conhecido como “acidity” (Carvalho, 1997). Segundo Cortez (1996), essa acidez diferencia-se perfeitamente do gosto azedo, que é normalmente creditado a infecções microbianas e suas influências provêm de ácidos carboxílicos alifáticos, clorogênicos, fenólicos e do ácido fosfórico.

Quando as cerejas de café são amontoadas observa-se, pelo cheiro, que há uma sucessão de fermentações. A princípio ocorre a fermentação alcoólica, identificada pelo cheiro característico do álcool etílico, seguida da fermentação acética. À fermentação acética segue-se a fermentação butírica, cujo produto, o ácido butírico, confere, sem dúvida, algum mau gosto ao café (Bitancourt, 1957).

Segundo Mônaco (1961), o gosto de cebola verificado em café de algumas regiões da África também pode ser explicado pelo processo de fermentação que, neste caso, é provocada para o despolpamento. O longo tempo de fermentação a que o café era submetido (na África central, 84 horas) permitia reações dos açúcares que produziam ácidos láctico e acético. O ácido láctico pode produzir o ácido propiônico que confere à bebida do café o indesejável gosto de cebola. Afirmou ainda este autor que os microrganismos responsáveis pela produção do ácido propiônico não são ativos em pH igual ou menor que 4,3. Os frutos verdes, portanto, favorecem a formação do ácido propiônico e do

conseqüente gosto de cebola porque possuem baixa quantidade de açúcares, que influi no pH.

Segundo Carvalho (1997), em caso de fermentações anaeróbicas indesejáveis provenientes de preparo inadequado do café, os açúcares, tanto da mucilagem quanto da semente, se transformarão em ácidos acético, láctico, butírico e propiônico, sendo principalmente os dois últimos ácidos responsáveis pelo sabor “azedo” ou fermentado do café.

Woodman (1985), citando vários autores, afirmou que grãos verdes (crus) de café arábica contêm ácidos como o cítrico, málico, oxálico e tartárico. Acredita-se que os ácidos do café verde são originários de hidrólise enzimática de lipídios.

O café despulpado e o natural estão expostos ao acesso de uma diversidade de microrganismos, tais como leveduras, fungos e bactérias que encontrando condições ambientes favoráveis para se desenvolverem, infectam os grãos. Estes microrganismos, em seu desenvolvimento, produzem suas próprias enzimas que agem sobre os componentes químicos da mucilagem, principalmente sobre os açúcares da seguinte maneira: a) fermentam os açúcares da mucilagem produzindo álcool, e b) agem sobre o álcool desdobrando-o em ácido acético, láctico, butírico e outros ácidos superiores. Ao se iniciar a produção de ácido butírico, começa a haver prejuízo na qualidade do café (Carvalho & Chalfoun, 1985)

Quando ocorre a fermentação ou digestão da mucilagem dos frutos, enzimas agem sobre as pectinas quebrando-as em moléculas cada vez menores até chegarem a moléculas de ácidos ou ésteres (Carvalho, 1997).

Sabe-se que a acidez varia com o grau de maturação dos frutos de café, sendo que frutos verdes exibem menores valores de acidez, elevando-se com o processo de maturação. A presença dos defeitos verde, ardido e preto possivelmente acarreta um desequilíbrio quanto à existência e proporção destes

ácidos, ocasionando redução nos atributos sensoriais de classificação do café (Coelho, 2000).

Miya et al. (1973/74) verificaram, em seus experimentos, que a acidez titulável aumentava à medida que aumentava a deterioração do grão de café. O grão preto foi o que apresentou maior acidez titulável, mas também o maior pH.

Carvalho et al. (1994) chegaram à conclusão semelhante, mas afirmam que, apesar da diferença entre médias, houve interposições de faixas de variações das diferentes classes de bebida (estritamente mole, mole, apenas mole, dura, riada e rio), o que indica que a acidez não permite separar cafés de diferentes qualidades.

Maier (1987), em seu trabalho de análise de ácidos do café, constatou que a avaliação da intensidade do gosto efetuada sobre 26 infusões de cafés torrados e sobre 36 infusões de extratos diferentes não indicou praticamente nenhuma correlação com os valores de pH, mas uma dependência linear em relação ao grau de acidez titulável até pH 6. Supondo que a participação dos diferentes tipos de ácidos no consumo de álcali para a determinação desse grau de acidez correspondam igualmente às suas responsabilidades no gosto ácido, ele procedeu uma estimativa dos ácidos mais importantes para o gosto. Constatou que os ácidos acético e cítrico são os que mais contribuem para o gosto ácido do café. Segundo o autor, os ácidos, em grande parte, não estão livres no café, mas são formados a partir de compostos solúveis na água.

A determinação de ácidos de baixas massas molares em amostras complexas não é uma tarefa trivial. Muitas pesquisas têm sido feitas com este objetivo e atingido resultados considerados satisfatórios, mas as dificuldades são grandes. Desde a escolha do método, dos procedimentos a adotar, tais como a extração dos ácidos, a derivatização e a análise propriamente dita, são muitos os obstáculos a serem superados. Alguns têm apontado a cromatografia gasosa (CG) como o método mais eficiente para este procedimento, mas são muitas as

perdas por volatilização dos ácidos, derivatização incompleta e baixa detecção de alguns derivados.

A determinação de ácidos voláteis pode ser feita por via direta ou indireta. O padrão é medir os ácidos não voláteis residuais depois da evaporação dos ácidos voláteis e então subtrair a quantidade de ácidos não voláteis da quantidade total de ácidos. A maneira direta é conduzida titulando-se os ácidos voláteis destilados com soluções alcalinas padronizadas. Contudo, ambos os métodos determinam a quantidade total de ácidos voláteis em vez da quantidade de cada um (Yang & Choong, 2001).

Os ácidos orgânicos, um grupo de compostos de mais ampla ocorrência em amostras biológicas, são importantes indicadores de grande variedade de processos biológicos, fisiológicos e de fermentação. A análise simultânea de ácidos voláteis de cadeias curtas e de vários ácidos carboxílicos não voláteis é um problema muito comum na determinação dos perfis dos ácidos orgânicos (Kim et al., 1989)

Há várias maneiras de determinar ácidos orgânicos em alimentos. Entre elas, a cromatografia gasosa (CG) com injeção *split* é insatisfatória para a análise de ácidos orgânicos livres de cadeias curtas, $C_1 - C_{12}$, uma vez que suas altas polaridades retardam a separação desses compostos do alimento e a resposta do detector de ionização de chama para eles é muito lenta (Larsson & Roos, 1983 citado por Yang & Choong, 2001).

Horwood & Lloyd (1980) abordaram as dificuldades de determinação quantitativa de ácidos orgânicos por CG, em especial do ácido acético; são problemas, segundo os autores, resultantes de efeitos de adsorção ou de formação de um azeótropo água/ácido.

Metcalf et al. (1966) descreveram uma técnica “muito rápida” para a preparação de ésteres metílicos a partir de triglicerídios e outros lipídios ($C_4 - C_{22}$) usando o reagente esterificante BF_3 -metanol. Afirmaram que o trabalho foi

realizado na determinação de ácidos graxos da manteiga, mas pode ser empregado com sucesso para análise de sabões, triglicerídios, poliésteres, lipoproteínas, fosfolipídios e outros ésteres e ácidos graxos.

A análise de ácidos graxos por meio de cromatografia gasosa requer extração com solvente, purificação e derivatização, procedimentos lentos e enfadonhos. A técnica de transesterificação evita alguns desses passos e permite melhor recuperação, tanto dos ácidos de cadeias médias quanto dos de cadeias longas (Lepage & Roy, 1984). A técnica descrita por estes autores, portanto, é própria para ácidos de cadeias médias e longas e não para os ácidos de cadeias curtas e baixas massas molares.

Kung et al. (1967) propuseram um método de determinação de ácidos que envolve neutralização do extrato de café com hidróxido de sódio, precipitação da emulsão formada com metanol e liofilização do líquido sobrenadante. O sólido congelado e seco foi tratado com excesso de ácido mineral e procedeu-se a uma extração com éter etílico. O extrato etéreo foi então analisado por cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear (RMN). Segundo eles, os ácidos livres foram injetados diretamente para evitar erros ao se multiplicar as operações e também porque o solvente pode interferir na análise por CG de ésteres de baixas massas molares. Afirmam ainda que o ácido fórmico foi determinado por RMN, visto que não dá resposta no detector de ionização de chama do cromatógrafo.

Sakodynsky et al. (1979) afirmaram que existem dificuldades na análise de ácidos carboxílicos livres por meio de cromatografia gasosa e as mais importantes são a baixa volatilidade dos ácidos, a capacidade de associações moleculares dos ácidos na fase vapor e a adsorção dos ácidos no injetor e na coluna de separação. Para superar estas dificuldades, derivados mais voláteis, particularmente ésteres, são frequentemente determinados em vez dos ácidos propriamente ditos. Todavia, é importante converter quantitativamente ácidos de



baixas massas molares em ésteres. Neste caso, a análise direta desses ácidos seria mais conveniente. Eles propuseram, então, um método de análise direta de ácidos carboxílicos por CG usando uma fase estacionária de polietilenoglicol. A técnica foi considerada satisfatória para a análise de ácidos de 3 a 20 carbonos.

Lillington et al. (1981) propuseram um método “rápido e simples” de determinação de ácidos carboxílicos por CG/MS (espectrometria de massas), por meio de uma prévia conversão desses ácidos nos seus respectivos ésteres, usando como reagente esterificante cloreto de acetila/metanol. Eles apontam como principais vantagens do método o fato de ser quantitativo e de evitar o uso de compostos explosivos ou carcinogênicos, mas não citam seu desempenho na determinação de ácidos de baixas massas molares.

Clark & Bunch (1997), citando diversos autores, asseguram que os ácidos orgânicos de cadeias curtas, (C_1-C_8) contribuem significativamente para o aroma e gosto dos produtos de consumo e que muitos métodos têm sido desenvolvidos para análise desses componentes. Os ácidos voláteis são uma das muitas diferenças nestes produtos que contribuem para o seu aroma único. Todavia, a análise desses componentes por CG é um desafio por causa de suas polaridades e baixa resposta na detecção por ionização de chama. Esses ácidos são freqüentemente derivatizados a fim de aumentar a sensibilidade, melhorar as formas dos picos e aumentar a volatilidade. Dois dos maiores empecilhos destas tecnologias são a laboriosa preparação das amostras e a baixa recuperação devido à volatilidade dos derivados. Algumas das muitas técnicas de derivatização são: a) reações de silanização, que geralmente têm bom resultado para ácidos orgânicos livres, mas estes derivados são extremamente sensíveis à umidade; cuidados especiais precisam ser tomados para evitar que sofram hidrólise; b) a metil-esterificação tem sido largamente usada para a análise de ácidos graxos, mas os ácidos de cadeias curtas têm baixa recuperação devido à excessiva volatilidade de suas amostras; c) determinação por *static head space*

tem sido usada para superar esta limitação com moderado sucesso. Numerosos outros procedimentos para a preparação de derivados menos voláteis têm sido usados para a análise de ácidos de baixo peso molecular.

Os mesmos autores afirmaram que, embora as metodologias disponíveis permitam dados acurados e precisos, muitas não são aplicáveis a matrizes complexas como produtos agrícolas. Os ácidos carboxílicos, em muitos produtos naturais, existem como ácidos livres, sais, ésteres e amidas. Para avaliar os ácidos orgânicos totais nessas matrizes, o reagente de derivatização tem de ser capaz de converter os ácidos carboxílicos funcionalmente em derivados, indiferente da forma em que se encontra. Catalisadores de esterificação ácida satisfazem estas condições e têm sido usados com sucesso para a quantificação de ácidos de pesos moleculares mais altos em plantas e produtos alimentícios. Os autores usaram uma técnica em que trataram amostras de tabaco, café e chá com ácido clorídrico metanólico, seguido de análise usando *purge and trap* CG com espectrometria de massas e monitoramento de seleção de íon. A técnica foi satisfatória quantitativamente para ácidos orgânicos de 2 a 8 carbonos.

Verardo et al. (2002) afirmam existir muitos trabalhos sobre determinação qualitativa e quantitativa de ácidos em café e, entre os métodos analíticos descritos, a cromatografia gasosa parece ser a melhor escolha, tanto para ácidos livres quanto para o produto de sua derivatização. Eles usaram diazobutano como reagente esterificante na derivatização dos ácidos do café para a CG, objetivando com isso minimizar as perdas por evaporação.

Burke & Halpern (1983) propuseram uma técnica para contornar os problemas comuns a este tipo de análise. Segundo eles, a análise quantitativa de ácidos orgânicos exige uma extração com solvente dos ácidos, evaporação do solvente, derivatização e CG. Mas, as perdas por ocasião da evaporação do solvente, causam recuperação irregular, fator que pode ser contornado diminuindo-se o volume de extrato. A conversão dos ácidos em sais de amônio

quaternário permite a concentração pela evaporação do solvente sem perda dos ácidos. Os sais são posteriormente convertidos em ésteres butílicos e são analisados por cromatografia gasosa/espectrometria de massas.

Maier (1987) afirmou ter usado o método de cromatografia gasosa após separação prévia por eletroforese seguida de silanização dos ácidos, mas que para os ácidos voláteis, a determinação é mais precisa quando efetuada sem derivatização. Assegurou ainda que não foi encontrado nenhum método confiável para a determinação de alguns ácidos, entre eles o ácido oxálico.

Yang & Choong (2001) propuseram um método para a determinação direta de ácidos de cadeias curtas (C₂-C₁₂) em alimentos, tais como vinagre, sucos de frutas, bebidas lácteas, leite fermentado e molho de soja em meio aquoso por CG, com resultados muito satisfatórios. Os pré-tratamentos das amostras, tais como obtenção de derivados, destilações e extrações, são omitidos, havendo com isso uma grande economia de tempo e minimizando as perdas por volatilização. Segundo os mesmos autores, a CG, que proporciona alta resolução e excelente sensibilidade, é uma das mais importantes técnicas modernas de análise. Na experiência que fizeram para determinar ácidos de cadeia curta, a cromatografia de injeção direta deu uma resposta de detecção mais alta que o modo usual de injeção *split*.

Separar, identificar e quantificar os ácidos de cadeias curtas de matrizes naturais têm sido os objetivos de muitas pesquisas, mas os resultados, com frequência, são insatisfatórios. A CG exige trabalhosas e dispendiosas etapas. Além da extração, são necessárias etapas de separação dos ácidos do extrato aquoso, concentração e derivatização dos mesmos. O aumento das etapas de preparação da amostra, além de encarecer o processo, implica em perdas. Perdas na separação dos ácidos do extrato aquoso, perdas na derivatização, perdas nos processos incompletos e perdas por volatilização. Além disso, a derivatização

exige reagentes caros e/ou explosivos, o que demanda recursos adicionais e cuidados especiais.

A eletroforese capilar (EC) tem-se mostrado uma ferramenta poderosa na solução destes problemas. Sem qualquer outro tratamento além de diluição e filtração, os extratos podem ser analisados. O método tem sido usado para análise de extratos vegetais e fluidos biológicos.

Geralmente, os ácidos orgânicos representam uma parte importante em fluidos biológicos e são largamente usados na indústria da nutrição. Os ácidos carboxílicos têm sido usualmente analisados por meio de métodos cromatográficos tais como cromatografia gás-líquido, cromatografia líquida de troca iônica, íon moderado, fase reversa e cromatografia iônica, tão bem quanto por métodos eletrocinéticos, como eletroforese e isotacoforese. Recentemente a eletroforese capilar se tornou uma ferramenta disponível, especialmente para a análise de pequenas moléculas e íons. Trabalhar com sistema eletrolítico ácido é duplamente vantajoso, pois a) há um rápido fluxo eletrosmótico na direção do ânodo e b) os ácidos carboxílicos podem ser separados como seus respectivos ânions nos valores de pH na ordem dos valores de pKa. Em consequência, é possível uma rápida separação co-eletrosmótica com alta resolução. Assim, é possível determinar rapidamente os ácidos carboxílicos numa fração do tempo requerido por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Volgger et al., 1997).

Saavedra et al. (2000) afirmam que os ácidos orgânicos podem ser usados para averiguar autenticidade e fraudes em sucos de frutas. Em seu trabalho para estabelecer um marcador para suco de laranja, desenvolveram e validaram um método de eletroforese capilar confiável e rápido para a determinação dos ácidos isocítrico, cítrico, tartárico e málico. A eletroforese capilar demonstrou ser uma boa escolha para a investigação de amostras em

meio aquoso, porque, normalmente, é necessária não mais que uma simples diluição das amostras.

Galli et al. (2000) têm a mesma posição quanto à eficiência e rapidez da eletroforese capilar na determinação de ácidos de cadeias curtas. Em seu trabalho com látex de borracha natural, identificaram e quantificaram doze diferentes ácidos (oxálico, fórmico, fumárico, aconítico, succínico, málico, glutárico, cítrico, acético, glicólico, propiônico e quínico).

Em trabalho posterior, os mesmos autores (Galli et al., 2002) determinaram marcadores de qualidade do látex natural por eletroforese capilar. Os ácidos têm significativa influência na estabilidade mecânica da borracha. A razão ácido succínico para ácido málico no soro do látex coagulado foi escolhida como um importante parâmetro para a qualidade da borracha. Os autores concluíram que a eletroforese capilar é uma excelente ferramenta no controle de qualidade do látex da borracha natural.

Uma sensação primária no gosto do café é a acidez. Ácidos orgânicos de baixas massas moleculares contribuem tanto para o gosto quanto para o *flavor*, visto que muitos deles são voláteis. Os ácidos encontrados no café torrado podem ser classificados em quatro grupos: alifáticos, clorogênicos, alicíclicos e fenólicos (Clarke, 1986, citado por Galli & Barbas, 2003). A acidez das bebidas de café tem, junto com o aroma e o amargor, sido reconhecida como um importante atributo de suas qualidades sensoriais. Em geral, os ácidos presentes no café são responsáveis por cerca de 11% da massa do café verde e por 6% da massa do café torrado (Maier, 1987, citado por Galli & Barbas, 2003). Especialmente em grãos de café arábica, torrados num grau de torra clara ou média, há uma predominância do sabor ácido (Clifford, 1989, citado por Galli & Barbas, 2003).

Galli & Barbas (2003) afirmaram que os ácidos orgânicos em café verde e torrado têm sido determinados por meio de vários procedimentos,

principalmente CG e CLAE. Jham et al. (2002), citados por Galli & Barbas (2003), compararam o desempenho dos dois procedimentos para quantificação de ácidos orgânicos em café. Em seu trabalho conseguiram separar, identificar e quantificar dezessete ácidos de cadeias curtas. Concluíram que o método CG é muito tedioso e impróprio para a análise de muitas amostras, enquanto o método CLAE foi considerado mais simples, mas em amostras reais foi capaz de detectar apenas os ácidos cítrico, quínico, málico e fumárico. O método analítico mais simples e rápido para ácidos orgânicos de cadeias curtas em matrizes complexas tem provado ser a eletroforese capilar (EC).

2.5 Espectroscopia no infravermelho

Além dos métodos de análise quantitativa, outro método que também tem sido usado para identificar produtos de qualidades diferentes é a espectroscopia no infravermelho (IV).

Downey & Boussion (1996) citaram aplicações do IV próximo para verificar autenticidade de produtos como farinha de trigo, suco de laranja, arroz e café inteiro ou moído. Utilizando espectroscopia no IV por reflectância, estes autores conseguiram diferenciar uma bebida preparada com café 'Arábica' puro de outra preparada com 'Robusta' puro. A diferença entre eles parece estar relacionada ao teor de cafeína ou de outro alcalóide presente nos dois cafés.

Briandet et al. (1996) experimentaram com sucesso o uso da espectroscopia de IV pelo método de reflectância difusa e reflectância atenuada na verificação de substâncias estranhas presentes no café instantâneo. As adulterações são freqüentes, difíceis e dispendiosas de serem detectadas. O objetivo dos autores era obter um método alternativo para detectar tais adulterações.

Downey et al. (1997) afirmaram que muitos alimentos têm potencial para sofrer adulteração, mas aqueles mais caros e cujos níveis de produção podem variar com as condições climáticas e de colheita são, particularmente, mais susceptíveis a esta prática. Estes autores experimentaram a espectroscopia no IV próximo e no IV médio, com o objetivo de detectar presença do café 'Robusta' em café 'Arábica' vendido como puro.

2.6 Aplicações industriais dos grãos considerados defeitos

Uma vez que os grãos de café considerados defeitos são prejudiciais, a presença deles junto com os grãos perfeitos comprovadamente deteriora a qualidade da bebida e tudo isso implicando em prejuízos para cafeicultores, consumidores e para o país seria portanto de bom senso eliminar definitivamente tais defeitos dos cafés destinados ao preparo de bebida. Entretanto, a quantidade desse café, que seria considerado refugo, é muito grande. Estima-se que 20% do café produzido no Brasil são defeitos. A safra 2003/04, considerada pequena, foi estimada em 29,98 milhões de sacas de 60 kg (EPAMIG, 2004). Isso totalizaria cerca de seis milhões de sacas de defeitos, material que tem algum valor comercial porque tem sido vendido para a produção de café torrado e, se fosse simplesmente descartado, implicaria em prejuízo para os produtores. Além disso, seria uma quantidade de lixo muito grande, implicando em sérios problemas de poluição do ambiente. Uma boa alternativa é utilizar esse material para produzir outros produtos industrializados que não seja café torrado destinado ao preparo de bebida.

Camargo & Queiroz Telles (1953) relataram que pesquisadores do Instituto Butantã desenvolveram pesquisas até 1938 que tinham como objetivo aproveitar, para fins industriais, cafés que, por serem de má qualidade, não foram adquiridos por compradores internacionais e estavam sendo destinados ao

fogo. Os pesquisadores conseguiram obter do café: óleo alimentar ou lubrificante, glicerina, sabão, sabonete, velas, sitosterina, substâncias de natureza esteróide e dos grupos dos hormônios e das vitaminas, cafeína, ácido clorogênico, ácido cafeico e indiretamente a benzina, ácido quínico e hidroxibenzina, trigonelina, piridina, matéria combustível para acionar a usina, celulose e tortas alimentícias para o gado.

Na década de 1970, Tango (1971) descreveu o interesse e o trabalho de pesquisadores de países produtores e consumidores de café relativos ao aproveitamento não só do grão do café, mas também das cascas, pergaminho e resíduo da produção de café solúvel. Segundo ele, a matéria graxa é um dos componentes em maior proporção no grão do café, sendo constituída, principalmente, de triglicérides, ceras e matéria insaponificável. Além do óleo, que pode ser utilizado para diversos fins (antioxidante, mistura a outros óleos comestíveis, produção de glicerina e ácidos graxos e fabricação de sabões), o autor cita outros produtos que podem ser obtidos desse café de baixa qualidade. São eles: cafeína, ácido clorogênico (curtimento de couro) e trigonelina. O resíduo da extração do óleo e da cafeína, material rico em celulose, pode ser usado para produzir carvão ativo, produtos plásticos, corante, adubo, furfural e filtro de cigarro.

Hoje, sabe-se de outras aplicações da fração lipídica do café. O óleo de café é utilizado em cosméticos e têm-se desenvolvido pesquisas com o objetivo de produzir combustível a partir desse material.

Oliveira et al. (2003) afirmaram que os defeitos, uma vez separados nas próprias fazendas de produção ou em cooperativas, são ensacados e comercializados para as indústrias de torrefação, que os utilizam em misturas com os grãos não defeituosos. Para melhorar a qualidade do café de consumo interno é necessário abandonar esta prática, mas com isso as torrefadoras estariam deixando de comprar dos produtores e cooperativas o volume de grãos

defeituosos, para os quais ainda não se encontrou uma forma alternativa de utilização que seja rentável para os produtores. Para eles, uma possibilidade seria a utilização desse material para a produção de biodiesel, combustível que retornaria às fazendas para funcionar veículos e máquinas agrícolas em geral, contribuindo para a redução dos custos da produção do café.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Instrumentos

Os instrumentos utilizados foram:

- moinho de bola;
- mesa agitadora de marca TECNAL e modelo TE-240;
- peagâmetro digital marca GEHAKA modelo PG 1000;
- refratômetro (Brix) portátil ATAGO PR 100;
- extrator de gordura Tecnal TE-044;
- liofilizador: Freeze Dry System/Freezone 4.5 LABCONCO;
- Infra-vermelho EXCALIBUR SERIES FTS 3000 marca DIGILAB;
- Espectrofotômetro B382 Micronal.

3.2 Materiais

O experimento foi conduzido nos laboratórios do Departamento de Química da UFLA e do Pólo de Tecnologia e Qualidade do Café, no Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA. Foi utilizado café 'Arábica' (*Coffea arabica L.*) beneficiado, previamente classificado no padrão bebida mole (M), proveniente do município de Machado, MG e defeitos e grãos perfeitos também de café 'Arábica' identificados como grãos perfeitos (N), grãos pretos (P), ardidos (A) e verdes (V), provenientes do município de Venda Nova do Imigrante, ES.

Amostras dos cinco tipos de grãos foram congeladas com nitrogênio líquido e, em seguida, moídas em moinho de bola por três minutos. Não foi feito

um controle do tamanho das partículas obtidas da moagem. Após este processo, o material foi armazenado em *freezer* até as análises.

Os reagentes usados foram de grau analítico.

3.3 Análises químicas

Com o objetivo de comparar a composição química das frações dos defeitos PVA com a de grãos normais, foram feitas as seguintes análises:

- determinação de pH;
- determinação de acidez titulável;
- determinação do teor de sólidos solúveis totais;
- determinação do extrato etéreo;
- determinação do teor de açúcares redutores, totais e não-redutores;
- determinação do teor de proteína bruta;
- determinação do teor de compostos fenólicos;
- espectroscopia no infravermelho.

Excluindo-se a espectrometria no IV, que foi feita com material liofilizado, todas as demais amostras foram feitas com material fresco.

3.3.1 Determinação de pH, acidez titulável e sólidos solúveis totais

O pH foi medido de maneira convencional, usando-se um peagâmetro.

A acidez titulável foi determinada de acordo com a técnica descrita na Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995) e expressa em mL de NaOH 0,1 mol/L por 100 g de amostra.

Os sólidos solúveis totais foram determinados de maneira convencional, usando-se um refratômetro.

3.3.2 Determinação do extrato etéreo

O extrato etéreo foi determinado tendo-se éter etílico como solvente extrator, segundo a técnica descrita na Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995).

3.3.3 Determinação de açúcares redutores, não-redutores e totais

A extração dos açúcares foi feita pelo método de Lane-Enyon, ditado pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995) e os açúcares determinados pela técnica Somogy, adaptada por Nelson (1944).

3.3.4 Determinação de proteína bruta

A determinação foi feita pelo método Micro-Kjeldahl, descrito pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995) e usado o fator de correção 6,25.

3.3.5 Determinação de compostos fenólicos

A extração foi pelo método Goldstein & Swain (1963) e a determinação de acordo com o método de Folin Denis, descrito pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995).

3.3.6 Análise de ácidos carboxílicos

Para identificar e quantificar os ácidos carboxílicos por cromatografia a gás (CG), foram executados os seguintes procedimentos:

1^º Esterificação pelo método “perfil dos ácidos graxos”: foi feito um extrato aquoso dos grãos de café moídos, seguido de uma partição com éter etílico. A fase orgânica foi concentrada e submetida à esterificação com o reagente formado pela mistura de cloreto de amônio, um álcool e ácido sulfúrico. Em esterificações diferentes foram utilizados os álcoois octanol, butanol e metanol. O produto deste procedimento foi preparado e analisado por CG.

2^º Num procedimento semelhante ao anterior, foi utilizada uma mistura de gás clorídrico em éter etílico como reagente esterificante. Dois procedimentos distintos foram efetuados: um usando metanol como reagente e outro usando 1-butanol. Os produtos foram preparados e analisados em CG.

3^º Esterificação direta: foram colocadas amostras dos cafés moídos em tubos que, a seguir, foram lacrados com tampas de borracha. Com o auxílio de uma seringa foram introduzidos nos tubos 10 μL de metanol e 1 μL da mistura gás clorídrico e éter etílico. O sistema foi aquecido por três intervalos de 20 segundos em microondas e por 10 minutos em ultrassom a 70°C. Um mL do vapor liberado foi analisado em CG.

3.3.7 Eletroforese capilar

A um grama de café moído foram adicionados 10 mL de água purificada e a mistura agitada por 10 minutos em mesa agitadora. A solução foi centrifugada a 2700 rpm por 5 minutos, filtrada em filtro de náilon antes da análise. Foi utilizado o surfactante brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB) 100 mmolar, o cromóforo ácido 3,5-dinitrobenzóico 0,2 mmolar e o pH foi

estabelecido em 9,84. A voltagem mantida em -30 kV e a injeção foi feita por pressão de 50 mbar por 4 segundos. A detecção foi feita por UV-vis a 254 nm.

3.3.8 Análise por infravermelho

Os espectros foram obtidos de amostras moídas e liofilizadas, novamente moídas em gral de ágata e, uma pequena porção foi misturada a brometo de potássio, numa proporção de 2,5%. A mistura foi tomada em uma medida padrão (aproximadamente 45 mg), convertida em pastilha em prensa hidráulica sob pressão de 3 t/cm² e os espectros foram obtidos por transmitância na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e convertidos em absorbância.

3.4 Análise estatística

Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado em um esquema fatorial 5x4, sendo cinco tratamentos (café mole, grãos perfeitos, verdes, ardidos e pretos) e quatro repetições. A análise de variância foi efetuada utilizando-se o programa de estatística SISVAR, aplicado o teste de Tukey a 95% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Várias tentativas foram feitas em busca da identificação e quantificação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular presentes nos diferentes tipos de grãos de café: extração com água seguida de partição com éter etílico, pré-concentração e injeção em CG; esterificação com octanol, butanol, metanol usando a mistura esterificante álcool, cloreto de amônio e ácido sulfúrico, seguida de CG; *head space* do café moído seguido de CG e esterificação direta no café moído com mistura HCl-éter etílico e CG. Todos esses métodos se mostraram inadequados para a determinação dos ácidos carboxílicos na matriz grãos de café cru. Outros métodos de preparação da amostra para análise desses ácidos não foram testados por falta de reagentes adequados, tais como diazometano, diazobutano ou trifluoreto de boro (BF₃), reagentes consagrados em reações de esterificação. A eletroforese capilar revelou-se uma alternativa com possibilidade de sucesso, mas problemas técnicos no aparelho impediram a conclusão do trabalho.

4.1 pH e acidez titulável total

Nas Figuras 7 e 8 estão apresentadas as médias dos valores de pH e acidez titulável dos diferentes tipos de grãos de café (Anexo, Tabelas 1A e 2A). Observa-se que o café mole (M), os grãos verdes (V) e os grãos perfeitos (N) apresentaram os menores valores de pH, sendo os dois primeiros iguais estatisticamente. Enquanto isso, o defeito preto (P) apresenta o mais alto pH.

A mucilagem, que nos grãos maduros sofre fermentações dos açúcares formando ácidos que, provavelmente, se difundem para o interior dos grãos, conferindo-lhes maior acidez, ainda não está formada nos grãos verdes. Por isso,

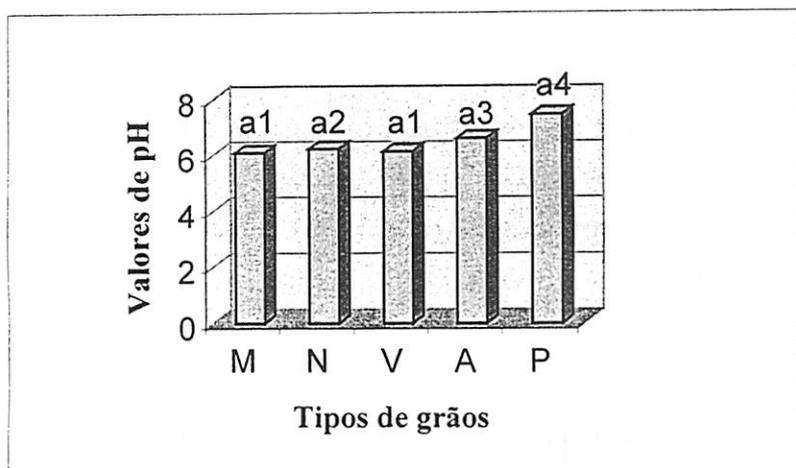


FIGURA 7 Média dos valores de pH dos extratos dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

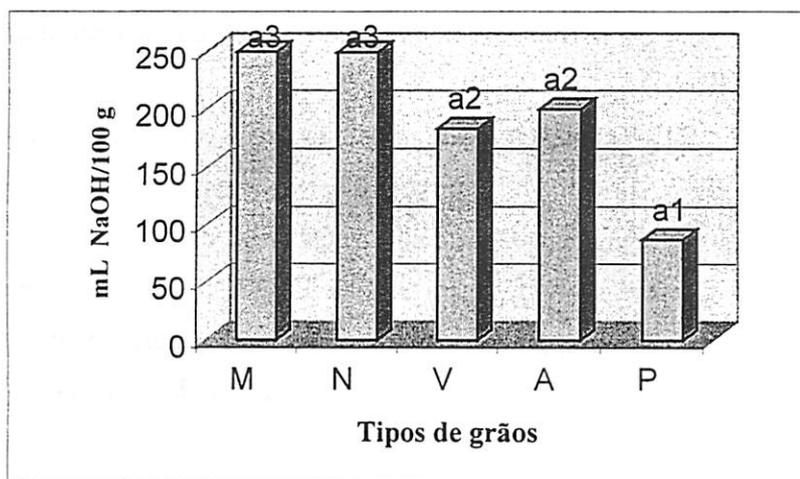


FIGURA 8 Média dos valores de acidez titulável dos extratos dos grãos de café de padrão bebida mole (M); perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

esperavam-se para estes grãos valores mais altos de pH, quando comparados aos grãos perfeitos, que sofreram um processo de maturação completo. Além disso, os grãos verdes possuem maiores teores de compostos fenólicos, tidos como adstringentes. Entretanto, sendo alguns destes fenólicos também ácidos carboxílicos – ácido caféico, ácido cumárico, ácido ferúlico e os dímeros destes ácidos com o ácido quínico – o efeito verificado foi o inverso.

Os grãos pretos apresentaram um pH levemente básico. Perdas dos ácidos por volatilização e até mesmo por lixiviação podem ter contribuído para elevação do pH. A deterioração das membranas celulares neste tipo de grãos facilita as perdas tanto por um processo quanto por outro. Além disso, como estes são os grãos mais deteriorados e que sofreram fermentações mais intensas, provavelmente a degradação de proteínas resultou em compostos amínicos e estes contribuíram para tornar o pH do extrato deste tipo de grãos levemente básico. A mesma explicação pode ser apresentada para os grãos ardidos, em que os fenômenos ocorreram com menor intensidade, visto que a degradação do grão também é menor.

Quanto à acidez titulável, o café mole e os grãos perfeitos apresentaram os mais altos valores, enquanto os grãos pretos apresentaram a mais baixa acidez titulável. Explicação semelhante àquela apresentada para os valores de pH pode ser dada para os valores obtidos para a acidez titulável dos grãos pretos e ardidos. As perdas de ácidos ocorridas tornaram esses valores menores que aqueles verificados para os grãos normais. Os grãos verdes tiveram acidez titulável inferior aos grãos perfeitos, exatamente o inverso do esperado na comparação dos valores de pH. O menor pH dos grãos verdes deveria implicar em maior acidez titulável. Ácidos diferentes e, portanto, de graus de ionização diferentes podem ser a explicação para o fenômeno. O café de padrão bebida mole e os grãos identificados como perfeitos, resultantes de um processo de maturação completo e preservados de processos de fermentação nocivos,

tiveram um comportamento esperado. Quanto à característica acidez titulável, eles são, do ponto de vista estatístico, iguais. Os grãos ardidos e verdes também são estatisticamente iguais, mas com valores de acidez titulável bem inferiores aos do café mole e dos grãos perfeitos.

Maier (1987) afirma que o gosto amargo do café diminui o sabor ácido. Isto explica porque um café classificado de “suave” tem um sabor pouco ácido, embora sua acidez titulável seja relativamente elevada. Este fenômeno poderia ser vinculado ao fato de o gosto ácido de uma infusão de café aparecer mais fortemente após diluição. Nesse caso, o gosto amargo é mais atenuado que o gosto ácido. Os dados concordam com esta afirmação. O café de melhor qualidade, aquele classificado como bebida mole, foi exatamente o que apresentou menor pH e maior acidez titulável.

4.2 Sólidos solúveis totais

Os grãos de café bebida mole, os grãos perfeitos e os ardidos são estatisticamente iguais quanto ao teor de sólidos solúveis totais (Anexo, Tabela 3A e Figura 9). Provavelmente, perdas por lixiviação devido à deterioração das membranas celulares e à formação de voláteis nos processos das fermentações são as principais causas de teores mais baixos de sólidos solúveis para os grãos pretos. Quanto aos grãos verdes, seus maiores teores de sólidos solúveis podem ser, em parte, atribuídos ao fato de as reações de maturação do grão não terem se completado e, por isso, muito material que no grão maduro apareceria polimerizado e insolúvel, no grão verde aparece ainda em suas formas monoméricas e solúveis.

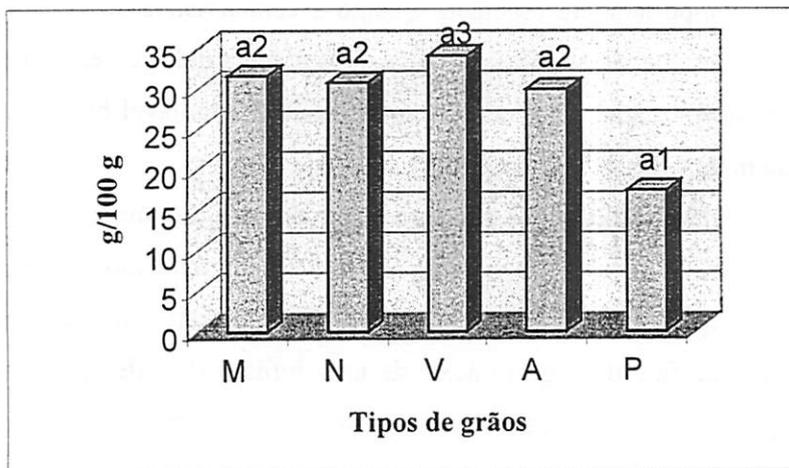


FIGURA 9 Média dos teores de sólidos solúveis dos extratos dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.3 Extrato etéreo

Investigações com extrato etéreo não proporcionaram ainda resultados conclusivos (Pereira, 1997). A composição lipídica do grão de café pode sofrer interferência de fatores genéticos, ambientais e até dos processos de fermentação, que podem, por hidrólise formar substâncias voláteis que se perdem no processo de extração. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser vistos na Figura 10 e na Tabela 4A. Exceto o grão ardido, todos os demais grãos são estatisticamente iguais. Para estes, o extrato etéreo não pode ser considerado um fator que permite diferenciá-los.

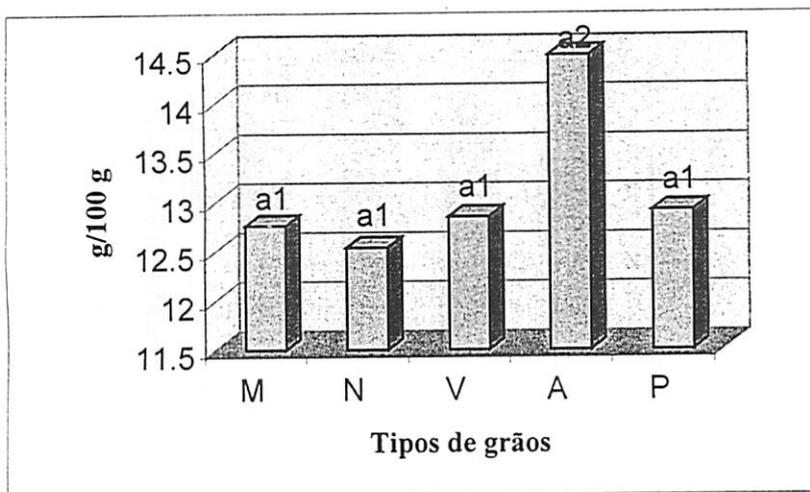


FIGURA 10 Média dos teores de extrato etéreo em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.4 Proteína bruta

As proteínas, como se sabe, têm importância significativa para a qualidade da bebida do café. Os grãos de mesma origem, exceto os perfeitos, apresentaram teores de proteínas muito próximos (Figura 11 e Tabela 5A). O café bebida mole e os grãos perfeitos, ardidos e pretos são estatisticamente diferentes quanto ao teor de proteína bruta, entretanto, para os grãos verdes, a faixa de variação sofre sobreposição tanto em relação aos grãos ardidos quanto em relação aos grãos pretos. Isto impede diferenciá-los dos dois outros pela variável proteína bruta. O café bebida mole apresentou um teor de proteína bruta significativamente menor em relação aos outros grãos, o que se deve, provavelmente, ao local de cultivo e diferenças genéticas.

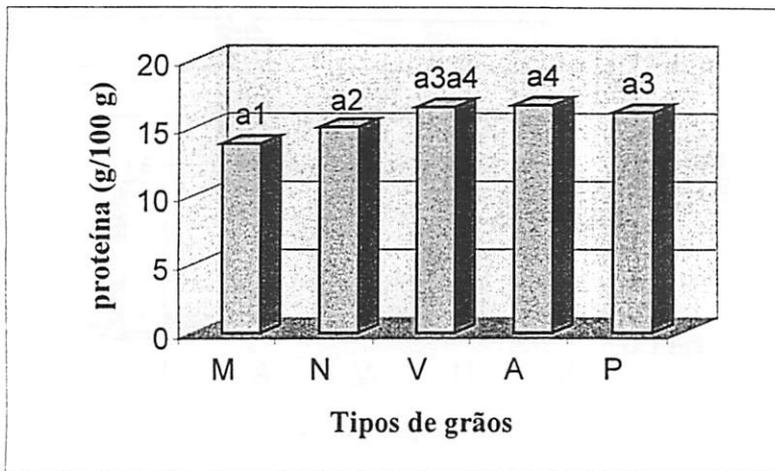


FIGURA 11 Média dos teores de proteína bruta em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.5 Açúcares redutores

Provavelmente, devido ao fato de terem o processo de maturação completo, os grãos de café bebida mole e os grãos perfeitos apresentaram os menores teores de açúcares redutores (Figura 12 e Tabela 6A). As reações de polimerização consomem esses açúcares em sua totalidade, acreditam alguns pesquisadores. Segundo eles, os açúcares redutores encontrados em grãos que completaram o processo de maturação são resultantes de reações de hidrólise ocorridas no processo de determinação destes. Os grãos pretos e ardidos revelaram maiores teores desse tipo de açúcares. Reações de hidrólise da sacarose e dos polissacarídeos, abundantes no café, são a razão desse acréscimo. Nos grãos pretos, o estado mais avançado das reações de fermentação converteu parte dos açúcares a ácidos e outros compostos, resultando em menor teor de

açúcares redutores para estes grãos, quando comparados aos grãos ardidos e ao demais grãos.

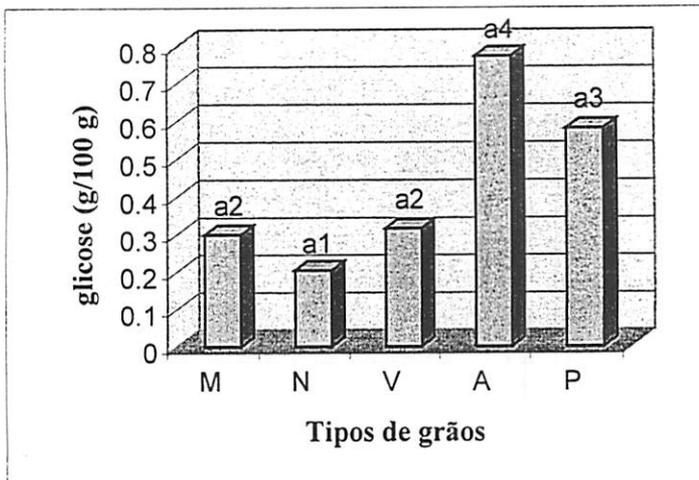


FIGURA 12 Média dos teores de açúcares redutores (expresso como glicose) em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.6 Açúcares não-redutores

A fração do café relativa aos açúcares não-redutores parece ser um fator diferenciador da qualidade dos grãos. Como pode ser visto na Figura 13 e na Tabela 7A, os teores encontrados para os diversos tipos de grãos decresceram, exatamente, na mesma ordem em que decresceu a qualidade desses grãos. O café classificado como bebida mole, sendo o de melhor qualidade entre os grãos analisados, apresentou o maior teor de açúcares não-redutores enquanto os grãos pretos, os mais deteriorados entre os defeitos e, portanto, os de pior qualidade, apresentaram o mais baixo teor destes açúcares. Até mesmo para os grãos ardidos e pretos, que são estatisticamente idênticos, a diferença numérica é

visível, pois o teor de açúcares não-redutores no primeiro tipo de defeito corresponde a praticamente o dobro do verificado no segundo.

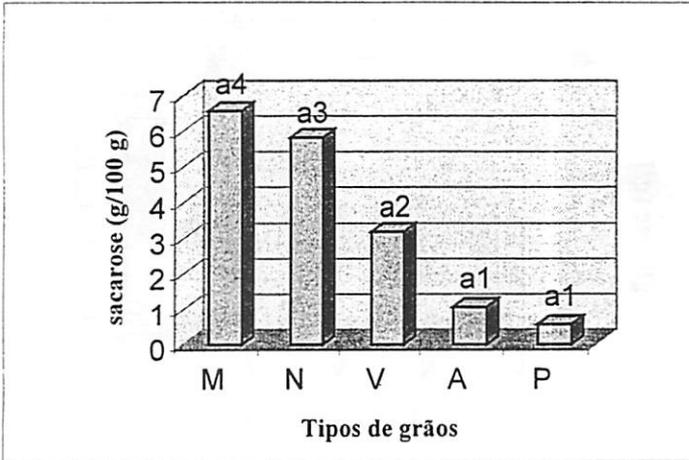


FIGURA 13 Média dos teores de açúcares não-redutores (expresso como sacarose) em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

Os baixos teores de açúcares não-redutores para os grãos ardidos e pretos são, provavelmente, resultado das reações de hidrólise que os converteram em açúcares redutores e de reações de fermentação que os converteram em ácidos e outros compostos.

4.7 Açúcares totais

Para Amorim (1972), os carboidratos não parecem afetar a qualidade do café de modo geral. No entanto, diversos autores têm enfatizado a importância desses constituintes nas reações químicas que ocorrem durante a torração, como reação de Maillard, reações de caramelização e degradação de Strecker, que são

responsáveis pela formação da cor, sabor e aroma peculiares à bebida (Pereira, 1997).

De Maria et al. (1994), citando diversos autores, afirmam que, na torração, a sacarose é amplamente degradada e grandemente envolvida na formação do *flavor*, incluindo material do aroma. A sacarose está também envolvida nas reações de Maillard, formando, por exemplo, furanonas, furanos monocíclicos e acetilpiridinas. A sacarose é, portanto, um importante participante na formação do aroma do café.

Estádio de maturação dos frutos, local de cultivo e ocorrência de fermentações na polpa e mucilagem do café influenciam a composição de açúcares do grão e justificam a variação de teores neles encontrada (Pimenta, 1995). Os resultados obtidos neste trabalho concordam com esta afirmação. Os grãos de café mole e os perfeitos, apesar de terem sido obtidos de frutos que completaram o processo de maturação, apresentam teores de açúcares totais distintos (Figura 14 e Tabela 8A). A razão para isso, provavelmente, é a origem. Eles vieram de regiões diferentes: o primeiro veio da região sul de Minas Gerais e o segundo da região de montanhas do Espírito Santo. Além disso, podem pertencer a cultivares diferentes.

Os grãos verdes, apesar de terem a mesma procedência dos grãos normais, apresentaram teor de açúcares totais bem inferior ao dos grãos normais. Certamente, o estágio de maturação foi o fator determinante para esta diferença. Os grãos ardidos e pretos foram os que apresentaram os menores teores de açúcares totais. As fermentações sofridas por frutos e grãos até chegarem a esses estágios de deterioração devem ser a causa desses baixos teores. Talvez aí resida a principal causa dos efeitos nocivos dos defeitos PVA à qualidade da bebida do café. Várias pesquisas já mostraram que os prejuízos causados à qualidade da bebida de um café fino, quando a ele são adicionados defeitos P, V e A,

aumentam exatamente de maneira inversa aos teores de açúcares encontrados nestes tipos de grãos, preservada a mesma proporção de mistura.

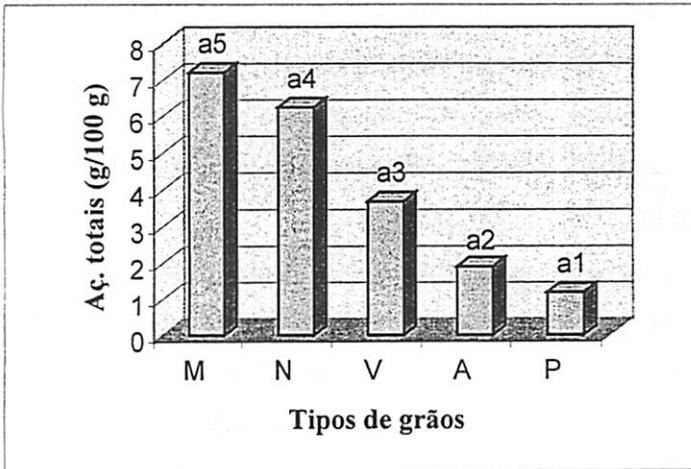


FIGURA 14 Média dos teores de açúcares totais em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.8 Compostos fenólicos

Pimenta (1995) constatou que os grãos de frutos colhidos em estágio de maturação verde e verde-cana apresentam maiores teores de compostos fenólicos que os grãos de frutos colhidos no estágio cereja. Este resultado é confirmado por outros autores que têm encontrado menores teores de compostos fenólicos para cafés finos, resultantes de uma maturação completa. Neste trabalho, os grãos M, N e P são estatisticamente equivalentes em compostos fenólicos, como mostram a Figura 15 e a Tabela 9A. Os grãos verdes apresentaram os maiores teores, como já era esperado e os grãos ardidos

aparecem logo a seguir. Provavelmente, os grãos ardidos são constituídos, em grande parte, por grãos verdes fermentados.

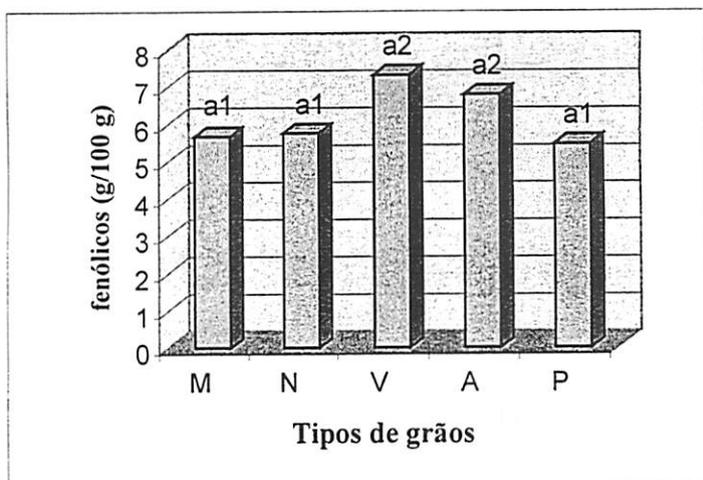


FIGURA 15 Média dos teores de compostos fenólicos em base fresca dos grãos de café de padrão bebida mole (M), perfeitos (N), defeito verde (V), defeito ardido (A) e defeito preto (P).

4.9 Espectros na região do infravermelho

Na Figura 16 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para os diferentes grãos de café.

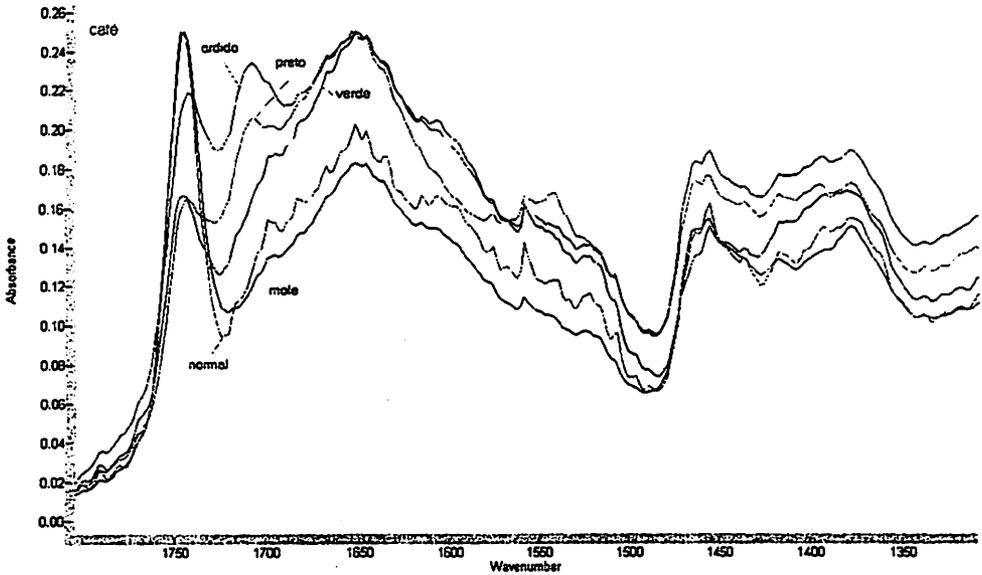


FIGURA 16 Espectros de infravermelho na região de 1750 a 1350 cm^{-1} dos grãos de café de padrão bebida mole, café perfeito, defeito verde, defeito ardido e defeito preto.

Observa-se uma diferença significativa na absorção das diversas amostras de café na região do espectro correspondente a um número de onda próximo a 1740 cm^{-1} . Segundo Lyman et al. (2003), esta é a região de absorção da carbonila de ésteres alifáticos. Chama a atenção também a pequena banda observada a aproximadamente 1710 cm^{-1} , característica para carbonila de ácidos alifáticos, segundo os mesmos autores. A banda é bem visível nos espectros dos grãos dos cafés ardido e preto, mas praticamente inexistente nos espectros dos demais grãos. Os ácidos resultantes da hidrólise de ésteres dos grãos de café preto e ardido, mas ainda intactos nos grãos de café perfeito e mole, podem ser a explicação para os dois fenômenos. Maior quantidade de ésteres nos grãos perfeitos e mole resultou em maior absorção a 1740 cm^{-1} . A maior concentração de ácidos graxos nos grãos ardido e preto resultou em maior absorção a 1710 cm^{-1} .

Outra diferença de absorção ocorreu a 1655 cm^{-1} . Verificaram-se absorvâncias de intensidades semelhantes nessa região para os defeitos preto, verde e ardido (PVA) e uma intensidade menor para os grãos de café perfeito e mole. Lyman et al. (2003) atribuíram absorções na região entre $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ à cafeína. Mendonça et al. (2003) não constataram diferença no teor de cafeína dos grãos pretos, verdes e ardidos de um mesmo café. Esta banda pode, portanto, ser atribuída à cafeína presente nestes grãos.

De acordo com Ege (1984), as bandas de absorção mais importantes da ligação simples carbono-oxigênio estão entre $1300\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$. Segundo Lopes (1994), as bandas de absorção das ligações C-O-H secundárias num açúcar (glicose) ocorrem em 1125 cm^{-1} e três bandas da hidroxila em carbono primário ocorrem a 1040 cm^{-1} . Kelly et al. (2004) afirmaram que as bandas de absorção dos açúcares aparecem entre $1471\text{ e }1149\text{ cm}^{-1}$ (análise de mel) e são resultantes dos modos de dobramentos de C-C-H, C-O-H e O-C-H. Os picos mais intensos apareceram na região entre $1149\text{ e }909\text{ cm}^{-1}$, devido às vibrações de O-H. Afirmaram ainda que a intensidade e posição dos picos para soluções de açúcares podem variar muito com a concentração. Morgano et al. (2003) constataram maiores absorções da sacarose nas regiões próximas a $995, 1052, 1110\text{ e }1143\text{ cm}^{-1}$.

No espectro mostrado na Figura 17 há bandas de absorção nas regiões citadas o que leva a concluir que esta é a região dos açúcares do café. Três bandas bem distintas ocorreram a $1160, 1118\text{ e }1099\text{ cm}^{-1}$ nos espectros dos grãos de café mole e perfeito e apenas as duas primeiras para o espectro do café verde. Nos espectros dos cafés ardido e preto apareceu apenas a banda a 1160 cm^{-1} e com menor intensidade. Ainda apareceu uma quarta banda a 995 cm^{-1} , bem visível nos espectros dos cafés mole, perfeito e verde, mas imperceptível nos espectros dos cafés ardido e preto.

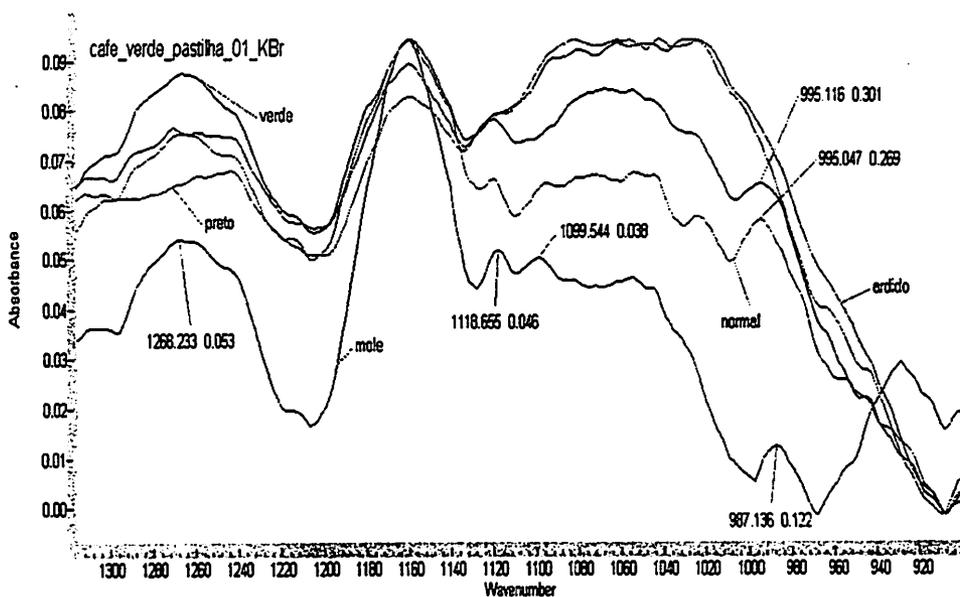


FIGURA 17 Espectros de infravermelho na região de 1300 a 920 cm^{-1} dos grãos de café de padrão bebida mole, café perfeito, defeito verde, defeito ardido e defeito preto.

Lyman et al. (2003) afirmaram que os ácidos clorogênicos absorvem entre 1300 e 1150 cm^{-1} . A banda observada a 1268 cm^{-1} pode ser devido a esses ácidos, abundantes no café.

5 CONCLUSÕES

Todos os métodos empregados buscando a determinação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta por cromatografia gasosa revelaram-se inadequados para o material pesquisado.

Os valores de pH mostraram-se satisfatórios para diferenciar os grãos perfeitos e defeitos P,V e A de um mesmo café.

Acidez titulável, proteína bruta, extrato etéreo, sólidos solúveis e compostos fenólicos não serviram para diferenciar todos os tipos de grãos de um mesmo café. No entanto, acidez titulável e proteína bruta diferenciaram os defeitos dos grãos perfeitos. Os teores de açúcares redutores também mostraram-se satisfatórios para diferenciar os grãos perfeitos, preto, verde e ardido, de uma mesma amostra de café. Os teores de açúcares totais constituíram a principal diferença entre os cinco tipos de grãos de café pesquisados. Os espectros IV dos diferentes tipos de grãos apresentaram diferenças significativas a 1740 (ésteres), 1710 (ácidos), 1160, 1118, 1099 e 995 cm^{-1} (açúcares).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. M. P.; CARVALHO, V. D.; BOTREL, N. Efeito de níveis de adição de defeito “verde” na composição química de cafés classificados como bebida “estritamente mole”. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, n. 6, p. 455-461, jun. 1996

ALMEIDA, A. A. P.; OLIVEIRA, L. S.; MORAIS-SANTOS, T.; GLÓRIA, M. B. A. Café e saúde: três décadas de estudo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n. 7, p. 56-63, 2003. Especial Café.

AMORIM, H. V. Estado nutricional do cafeeiro e qualidade da bebida. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 43, n. 2, p. 93-103, jun. 1968

AMORIM, H. V. **Relação entre alguns compostos orgânicos do grão de café verde com a qualidade da bebida**. 1972. 136 p. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP.

AMORIM, H. V.; CRUZ, A. R.; DIAS, R. M.; GUTIERREZ, L. E.; TEIXEIRA, A. A.; MELLO, M.; OLIVEIRA, G. D. Transformações químicas e estruturais durante a deterioração da qualidade do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEIRAS, 5., 1997, Guarapari. **Resumos...** Guarapari: IBC, 1977. p. 15-18.

AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “headspace”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 123-128, jan./abr. 2001

ARCILA-PULGARIN, J.; VALENCIA-ARITZÁBAL, G.; Relacion entre la actividad de la polifenol oxidasa (P.F.O.) y las pruebas de catacion como medidas de la calidad de la bebida del cafe. **Cenicafé**, Caldas, v. 26, n. 2, p. 55-71, abr./jun. 1975.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists**. 16. ed. Washington, 1995.

BAGGIO, W. Preço do café desestimula produtor; e má qualidade afasta consumidor. **Revista Cafeicultura**. Disponível em: <http://www.revistacafeicultura.com.br/>. Acesso em: 21 jun. 2004.

BARTHOLO, G. F.; MAGALHÃES FILHO, A. A. R.; GUIMARÃES, P. T. G.; CHALFOUN, S. M. Cuidados na colheita, no preparo e no armazenamento do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 14, n. 162, p. 33-44, 1989.

BITANCOURT, A. A. As fermentações e podridões da cereja de café. **Boletim da superintendência dos serviços do café**, São Paulo, v. 3, n. 359, p. 7-14, jan. 1957.

BRIANDET, R.; KEMSLEY, E. K.; WILSON, R. H. Approaches to Adulteration Detection in Instant Coffees using Infrared Spectroscopy and Chemometrics. **Journal of Science Food Agriculture**, London, v. 71, n. 3, p. 359-356, July 1996.

BURKE, D. G.; HALPERN, B. Quaternary Ammonium Salts for Butylation and Mass Spectral Identification of Volatile Organic Acids. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, n. 6, p. 822-826, May 1983.

CAMARGO, R.; QUEIROZ TELLES, A. **O café no Brasil: sua aclimação e industrialização**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1953. 720 p.

CARELLI, M. L. C.; LOPES, C. R.; MONACO, L. C. Chlorogenic acid content in species of *Coffea* and selections of *C. arabica*. **Turrialba**, San José, v. 24, n. 4, p. 398-401, oct./dic. 1974.

CARVALHO, A.; GARRUTI, R. S.; TEIXEIRA, A. A.; PUPO, L. M.; MONACO, L. C. Ocorrência dos principais defeitos do café em várias fases de maturação dos frutos. **Bragantia**, Campinas, v. 29, n. 20, p. 207-220, jul. 1970.

CARVALHO, V. D. **Cafeicultura empresarial: produtividade e qualidade do café**. Lavras: UFLA/FAEPE, 1997. 73 p.

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

CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; CHALFOUN, S. M.; BOTREL, N.; JUSTE JUNIOR, E. S. G. Relação entre a composição físico-química e química

do grão beneficiado e qualidade da bebida de café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 29, n. 3, p. 449-454, mar. 1994.

CARVALHO, V. D.; CHALFOUN, S. M. Aspectos qualitativos do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 11, n. 126, p. 79-92, maio 1985.

CLARKE, R. J. Water and Mineral Contents. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: chemistry**. London: Elsevier Applied Science, 1985. v. 1, p. 42-81.

COORDENAÇÃO DA BANCADA DO AGRONEGÓCIO – CAFÉ. **Propostas para conversão dos financiamentos com recursos do FUNCAFÉ em equivalência produto**. Disponível em: <<http://www.newscafeicultura.com.br/>>. Acesso em: 21 jun. 2004.

CLARK, T. J.; BUNCH, J. E. Determination of Volatile Acides in Tabacco, Tea, and Coffee Using Derivatization-Purge and Trap Gas Chromatography-Selected Ion Monitoring Mass Spectrometry. **Journal of Chromatographic Science**, Niles, v. 35, n. 5, p. 206-208, May 1997.

COELHO, K. F. **Avaliação química e sensorial da qualidade do café de bebida estritamente mole após a inclusão de grãos defeituosos**. 2000. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CORTEZ, J. G. **Melhoramento da Qualidade do Café Brasileiro: Influência de Sistemas de Produção e Processamento Sobre Algumas Características da Bebida**. 1996. 48 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas SP.

DART, K.; NURSTEN, H. E. Volatile Components in: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds). **Coffee: chemistry**. London: Elsevier Applied Science, 1985. v. 1, p. 237.

De MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; AQUINO NETO, F. R.; MOREIRA, R. F. A.; ALVIANO, C. S. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, Chicago, v. 55, n. 3, p. 203-207, Mar. 1996.

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 volatiles profile formed during roasting. **Food Chemistry**, Chicago, v. 50, n. 2, p. 141-145, 1994.

DOWNEY, G.; BOUSSION, J. Authentication of Coffee Bean Variety by Near-infrared Reflectance Spectroscopy of Dried Extract. **Journal of Science Food Agriculture**, [London, v. 71, n. 1, p. 41-49, May 1996.

DOWNEY, G.; BRIANDET, R.; WILSON, R. H.; KEMSLEY, E. K. Near and Mid-Infrared Spectroscopies in Food Authentication: Coffee Varietal Identification. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 11, p. 4357-4361, Nov. 1997.

EGE, S. N. **Organic chemistry**. Lexington, Massachusetts: D. C. Health and Company, Lexington, 1984. 1163 p.

EPAMIG – Notícias. Disponível em: <<http://www.epamig.br>>. Acesso em: 21 jun. 2004.

FAIRBANKS BARBOSA, L. **A Meta da boa qualidade**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Café, 1963. 35 p.

FAZUOLI, L. C.; COSTA, W. M.; TOLEDO, S. V.; FIGUEIREDO, P.; SOLER, R. M. **Programa integrado de pesquisa: café**. São Paulo: Coordenadoria de Pesquisa Agropecuária, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, 1985.

FELDMAN, J. R.; RYDER, W. S.; KUNG, J. T. Importance of Nonvolatile Compounds to the Flavor of Coffee. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 17, n. 4 p. 733-739, July/Aug. 1969

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. Zaragoza (España): Editorial Acribia, 1993. 1095 p.

GALLI, V.; BARBAS, C. Capillary electrophoresis for the analysis of short-chain organic acids in coffee. **Journal of Chromatography A**. 2003. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: mar. 2004.

GALLI, V.; OLMO, N.; BARBAS, C. Capillary electrophoresis for the determination of new markers of natural latex quality. **Journal of Chromatography A**, Niles, v. 949, n. 1/2, p. 367-372, Mar. 2002.

GALLI, V.; OLMO, N.; BARBAS, C. Development and validation of a capillary electrophoresis method for the measurement of short-chain organic

acids in natural rubber latex. **Journal of Chromatography A**, Niles, v. 894, n. 1/2, p. 135-144, Oct. 2000.

GERMÁN, V. A. Factores que inciden en la formación de granos negros y caída de frutos verdes de café. **Cenicafé**, Caldas, v. 24, n.2, p. 47-55, 1973.

HORWOOD, J. F.; LLOYD, G. T. A reliable gas chromatographic method for the determination of the lower free fatty acids in cheese. **The Australian Journal of Dairy Technology**, Victoria, v. 31, n. 1, p. 30-32, Mar. 1980.

ILLY, A.; VIANI, R. **Espresso coffee: the chemistry of the quality**. London: Academic Press, 1995. 250 p.

KELLY, J. F. D.; DOWNEY, G.; FOURATIER, V. Initial Study of Honey Adulteration by Sugar Solutions Using Midinfrared (MIR) Spectroscopy and Chemometrics. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 1, p. 33-39, Jan. 2004.

KIM, K. R.; HAHN, M. K.; ZLTKIS, A.; HORNING, E. C.; MIDDLEDITCH, B. S. Simultaneous gas chromatography of volatile and non-volatile carboxylic acids as tert-butyldimethylsilyl derivatives. **Journal of Chromatography**, Niles, v. 468, p. 289-301, May 1989.

KRUG, H. P. Conceção moderna sobre a origem dos cafés duros. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 20, p. 416-426, 1945.

KUNG, J. T.; McNAUGHT, R. P.; YERANSIAN, J. A. Determining Volatile Acids in Coffee Beverages by NMR and Gas Chromatography. **Journal of Food Science**, Chicago, 32, n. 4, p. 455-458, July/Aug. 1967.

LAZZARINI, W.; MORAIS, F. R. P. Influência dos grãos deteriorados (Tipo) sobre a qualidade da bebida do café. **Bragantia**, Campinas, v. 17, n. 7, p. 109-118, dez. 1958.

LEINO, M.; KAITARANTA, J.; KALLIO, H. Comparison of changes in headspace volatiles of some coffee blends during storage. **Chemistry**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 35-40, 1992

LEPAGE, G.; ROY, C. C. Improved recovery of fatty acid through direct transesterification without prior extraction or purification. **Journal of Lipid Research**, Rockville, v. 25, n. 12, p. 1391-1396, 1984.

LILLINGTON, J. M.; TRAFFORD, D. J. H.; MAKIN, H. L. J. A rapid and simple method for the esterification of fatty acids and steroid carboxylic acids prior gas-liquid chromatography. **Clinica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 111, p. 91-98, May 1981.

LOPES, J. C. D. **Espectroscopia no infravermelho**. Belo Horizonte: UFMG. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, 1994. 75 p. Apostila.

LYMAN, D. J.; BENCK, R.; DELL, S.; MERLE, S.; MURRAY-WIJELATH, J. ETIR-ATR Analysis of Brewed Coffee: Effect of Roasting Conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 51, n. 11, p. 3268-3272, May 2003.

MACRAE, R. Nitrogenous components In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee: chemistry**. London: Elsevier Applied Science, 1985. v. 1, p. 115-152.

MAIER, H. G. Les acides du café. **Café Cacao Thé**, Paris, v. 31, n. 1, p. 49-58, jan./mar. 1987.

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

MAZZAFERA, P.; GONSALVES, K. V.; SHIMIZU, M. M. Extração e Dosagem da Atividade da Polifenoloxidase do Café. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 59, n. 4, p. 695-700, out./dez. 2002.

MENDONÇA, J. C. F.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; CORRÊA, P. C. Estudo preliminar de caracterização física e química de grãos defeituosos de café (pva) antes e após a torra. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa – Especial Café, MG, n. 7, p. 44-49, 2003.

METCALFE, L. D.; SCHMITZ A. A.; PELKA, J. R. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 38, n. 3, p.657-659, Mar. 1966.

MIYA, E. E.; GARRUTI, R. S.; CHAIB, M. A.; ANGELUCCI, E.; FIGUEIREDO, I.; SHIROSE, I. Defeitos do Café e Qualidade da Bebida. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 5, p. 417-432, 1973/74.

MONACO, L. C. Café com gosto de cebola. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, jul. 1961. Suplemento Agrícola, p. 5.

- MORGANO, M. A. ; PAULUCI, L. F. ; MANTOVANI, D. M. B. Determinação Quantitativa do Teor de Sacarose em Açúcar Cristal por Espectroscopia FT-IR/ATR e Regressão Multivariada. **Brazilia Journal Food Technology, Campinas**, v. 6, n. 1, p. 77-83, Jan./June 2003.
- MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C.; De MARIA, C. A. B. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II. Compostos Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23 n. 2, p. 195-203, mar./Abr. 2000.
- NELSON, N. A. A photometric adaptation of Somogy's method for determination of glucose. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 153, n. 1, p. 375-780, June 1944.
- NEVES, C. **A Estória do Café**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Café, Departamento de Relações Publicas, 1966. 87 p.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; BARROS JUNIOR, M. C. Avaliação preliminar da viabilidade de produção de biodiesel a partir de grãos defeituosos de café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n. 7, p. 74-77, 2003. Especial Café.
- PEREIRA, R. G. F. A. **Efeito da inclusão de grãos defeituosos na composição química e qualidade do café (Coffea arabica L.) "estritamente mole"**. 1997. 96 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- PIMENTA, C. J. **Qualidade do café (Coffea arabica, L) originado de frutos colhidos de quatro estádios de maturação**. 1995. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- POTTER, N. N.; HOTCHKISS, J. H. **Food Science**. 5. ed. New York: Chapman & Hall, 1995. 608 p.
- RAMIREZ, J. Compuestos fenolicos en la pulpa de café. Cromatografia de papel de pulpa fresca de 12 cultivares de Coffea arabica L. **Turrialba**, San José, v. 37, n. 4, p. 317-323, oct./dic. 1987.
- RAMOS, W. O mercado interno e a qualidade do café (entrevista) EPAMIG. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 18, n. 187, p. 73-76, 1997.

RAPOSO, H. **Café Fino e seu Preparo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1959. 55 p.

REDGWELL, R. J.; TROVATO, V.; CURTI, D.; FISCHER, M. Effect of roasting on degradation and structural features of polysaccharides in Arabica coffee beans. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 337, n. 5, p. 1-11, Mar. 2002.

RENA, A. B.; MAESTRI, M. Fisiologia do cafeeiro. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 11, n. 126, p. 26-40, jun. 1985.

SAAVEDRA, L. GARCIA, A.; BARBAS, C. Development and validation of a capillary electrophoresis method for direct measurement of isocitric, citric, tartaric and malic acids as adulteration markers in orange juice. **Journal of Chromatography A**, Niles, v. 881, n. 1/2, p. 395-401, June 2000.

SAKODYNSKY, K. I.; SMOLYANINOV; ZELVENSKY, V. Yu; GLOTOVA, N. A. Gas-chromatography of underivatated faaatty-acids on polythylene-glycol stationary phases. **Journal of Chromatography**, Niles, n. 172, p. 93-105, Apr. 1979.

SAMPAIO, J. B. R.; AZEVEDO, I. A. Influência de grãos de café (*Coffea arabica* L.) secos no pé, em mistura com grãos maduros (cereja), sobre a qualidade do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 15., 1989, Maringá. **Resumos...** Maringá: IBC/GERCA, 1989. p. 1-3.

SINDICAFÉ – **Analisando as Amostras**. Disponível em:
<http://www.sindicafé-mg.com.br/analizando_amostras.asp>. Acesso em: 19 mar. 2003

SIVETZ, M. **Coffee processing technology**. Westport, Connecticut, 1963. v. 2, p. 162-186.

SIVETZ, M.; DEROSIER, N. W. **Coffee processing technology**. Westport, Connecticut, 1979. p. 527-575.

TANGO, J. S. Utilização industrial do café e dos seus subprodutos. **Boletim do ITAL**, Campinas, n. 28, p. 49-73, dez. 1971

TEIXEIRA, A. A.; PEREIRA, L. S. P.; PIMENTEL GOMES, F.; CRUZ, V. F.; CASTILHO, A. A influência de grãos ardidos em ligas com cafés de bebida mole. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 683-687, dez. 1971.

TEIXEIRA, A. A.; PEREIRA, L. S. P.; PIMENTEL GOMES, F.; CRUZ, V. F.; CASTILHO, A. **A influência de grãos pretos em ligas com cafés de bebida mole.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Café, 1968. 11 p.

TOSELLO, A. Preparo do Café. In: INSTITUTO BRASILEIRO DO CAFÉ. **Curso de economia cafeeira.** Rio de Janeiro, 1962. v. 1. 724 p.

VERARDO, G.; CECCONI, F.; GEATTI, P.; GIUMANINI, A. G.; New Procedures for determinations of acids in coffee extracts and observations on the development of acidity upon ageing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlin, v. 374, n. 5, p. 879-885, Nov. 2002.

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

VILELA, E. R.; PEREIRA, R. G. F. A. Pós-colheita e qualidade do café. In: Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 27., 1998, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, 1998. 282 p.

VOLGGER, D.; ZEMANN, A. J.; BONN, G. K.; ANTAL JR., M. J. High-speed separation of carboxylic acids by co-electroosmotic capillary electrophoresis with direct and indirect UV detection. **Journal of Chromatography A**, Niles. v. 758, n. 2, p. 263-276, Jan. 1997.

WOLFROM, M. L.; PLUNCKETT, R. A.; LAVER, M. L. Carbohydrates of the Coffee Bean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 8, n. 1, p. 58-65, jan./Feb. 1960

WOODMAN, J. S. Carboxylic Acids in: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Ed.). **Coffee: chemistry.** London: Elsevier Applied Science, 1985. v. 1, p. 266-289.

YANG, M. H.; CHOONG, Y. M. A rapid gas chromatographic method for direct determination of short-chain (C₂-C₁₂) volatile organic acids in foods. **Food Chemistry**, Oxford, v. 75, n. 1, p. 101-108, Oct. 2001.

ZULUAGA-VASCO, J. Los factores que determinam la calidad del café verde. In: CONFERENCIAS COMMEMORATIVAS – 50 anos de Cenicafé, 1938-1988, 1990. p. 167-183.

ANEXO

	Página
TABELA 1A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey do pH para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 85
TABELA 2A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey da acidez titulável para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 85
TABELA 3A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de sólidos solúveis para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 86
TABELA 4A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de extrato etéreo para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 86
TABELA 5A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de proteína bruta para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 87
TABELA 6A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares redutores para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 87
TABELA 7A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares não-redutores para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café 88

TABELA 8A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares totais para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café	88
TABELA 9A	Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de compostos fenólicos para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café	89

TABELA 1A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey do pH para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	5,14688	1,28672	699,938	0,0000
Erro	15	0,027575	0,001838		
Total corrigido	19	5,174455			
CV (%)	0,66				
Média geral	6,4935				Número de observações: 20

Tipos de grão	Médias de pH	Resultados do teste
M	6,0825	a1
N	6,2225	a2
V	6,1275	a1
A	6,5925	a3
P	7,4425	a4

TABELA 2A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey da acidez titulável para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	70851,05	17712,7625	242,599	0,0000
Erro	15	1095,1875	73,0125		
Total corrigido	19	71946,2375			
CV (%)	4,4				
Média geral	194,025				Número de observações: 20

Tipos de grão	Médias (mL/100 g)	Resultados do teste
M	250,000	a3
N	249,500	a3
V	183,125	a2
A	200,000	a2
P	87,500	a1

TABELA 3A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de sólidos solúveis para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	681,523	170,38075	204,416	0,0000
Erro	15	12,5025	0,8335		
Total corrigido	19	694,0255			
CV (%)	3,17				
Média geral	28,835		Número de observações: 20		

Tipos de grão	Médias % SST	Resultados do teste
M	31,675	a2
N	30,825	a2
V	34,175	a3
A	30,000	a2
P	17,500	a1

TABELA 4A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de extrato etéreo para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café.

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	9,8105	2,452625	57,709	0,0000
Erro	15	0,6375	0,0425		
Total corrigido	19	10,448			
CV (%)	1,57				
Média geral	13,11		Número de observações: 20		

Tipos de grão	Médias %EE	Resultados do teste
M	12,7625	a1
N	12,5375	a1
V	12,8500	a1
A	14,4875	a2
P	12,9125	a1

TABELA 5A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de proteína bruta para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	22,96572	5,74143	154,125	0,0000
Erro	15	0,558775	0,037252		
Total corrigido	19	23,524495			
CV (%)	1,23				
Média geral	15,6555	Número de observações: 20			

Tipos de grão	Médias %PT	Resultados do teste
M	13,8375	a1
N	15,0625	a2
V	16,5375	a3 a4
A	16,6825	a4
P	16,1575	a3

TABELA 6A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares redutores para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	0,885859	0,221465	827,642	0,0000
Erro	15	0,004014	0,000268		
Total corrigido	19	0,889873			
CV (%)	3,76				
Média geral	0,434765	Número de observações: 20			

Tipos de grão	Médias %Glic	Resultados do teste
M	0,299500	a2
N	0,204025	a1
V	0,316300	a2
A	0,773275	a4
P	0,580725	a3

TABELA 7A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares não-redutores para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	117,6527	29,413175	524,190	0,0000
Erro	15	0,841675	0,056112		
Total corrigido	19	118,494375			
CV (%)	6,88				
Média geral	3,4425		Número de observações: 20		

Tipos de grão	Médias %Sac	Resultados do teste
M	6,5700	a4
N	5,8200	a3
V	3,1900	a2
A	1,0625	a1
P	0,5700	a1

TABELA 8A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de açúcares totais para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	111,62795	27,906988	439,699	0,0000
Erro	15	0,952025	0,063468		
Total corrigido	19	112,579975			
CV (%)	6,22				
Média geral	4,0475		Número de observações: 20		

Tipos de grão	Médias %AT	Resultados do teste
M	7,2225	a5
N	6,2550	a4
V	3,6775	a3
A	1,8975	a2
P	1,1850	a1

TABELA 9A Resumo da análise de variância e resultados do teste de Tukey dos teores de compostos fenólicos para material fresco dos diferentes tipos de grãos de café

FV	GL	SQ	QM	FC	PR>FC
Tipo	4	10,32348	2,58087	23,766	0,0000
Erro	15	1,6289	0,108593		
Total corrigido	19	11,95238			
CV (%)	5,31				
Média geral	6,209				Número de observações: 20

Tipos de grão	Médias %FT	Resultados do teste
M	5,685	a1
N	5,765	a1
V	7,320	a2
A	6,795	a2
P	5,480	a1

