

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação de compostos voláteis e não voláteis em cafés especiais e tradicionais do Circuito das Águas Paulista**

**Bruna Luiza Duarte Guedes**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba  
2024**

**Bruna Luiza Duarte Guedes**  
**Bacharel em Biotecnologia**

**Avaliação de compostos voláteis e não voláteis em cafés especiais e tradicionais do**  
**Circuito das Águas Paulista**

versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientadora:  
Profa. Dra. **WANESSA MELCHERT MATTOS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra  
em Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia  
de Alimentos

**Piracicaba**  
**2024**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**  
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USB**

Guedes, Bruna Luiza Duarte

Avaliação de compostos voláteis e não voláteis em cafés especiais e tradicionais do Circuito das Águas Paulista / Bruna Luiza Duarte Guedes - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2024.

65 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Cafés 2. Cafés especiais 3. Cromatografia 4. Compostos voláteis 5. Compostos fenólicos 6. Quimiometria I. Título.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de dissertação com profunda gratidão e amor à memória da minha amada avó Elisete. Sua presença carinhosa e seu apoio inabalável foram a bússola que guiou minha jornada acadêmica.

Cada página deste estudo é permeada pelo espírito inspirador que ela compartilhou comigo ao longo dos anos. Sua sabedoria, paciência e crença em meu potencial moldaram não apenas meu percurso educacional, mas também a pessoa que sou hoje. As sábias palavras que ela me ofereceu e o amor que emanava de seu coração continuam a ser uma fonte inesgotável de inspiração.

Este trabalho é dedicado não apenas à sua memória, mas também à sua influência duradoura em minha vida. Sinto-me verdadeiramente abençoada por ter tido a sorte de tê-la como minha avó, minha melhor amiga e mentora. Que este trabalho seja uma homenagem modesta ao seu legado extraordinário e ao amor eterno que compartilhamos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão a Deus e aos meus pais, Simone e Júnior, cujo inabalável apoio e sacrifícios ao longo da minha vida foram fundamentais para minha jornada educacional.

Estendo meus agradecimentos a toda a minha família, com especial destaque para minha avó Salete, meus padrinhos Marta e Marcelo, e todas as tias e primos que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo suporte inestimável.

Aos amigos, tanto os de longa data quanto os recentes, agradeço por suas contribuições valiosas e pelo apoio significativo que possibilitou minha mudança de estado em busca da realização deste mestrado.

Minha sincera gratidão se estende à minha orientadora, Profa. Dra. Wanessa Melchert Mattos, pela acolhida, pelos ensinamentos enriquecedores e pela confiança depositada ao longo de todo o percurso do mestrado.

Aos colegas do LAQA, meu reconhecimento pela parceria e pelo auxílio fundamental durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Ciências Exatas - Química da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, expresso meu agradecimento ao ceder espaço e equipamentos, bem como aos dedicados professores que foram fonte de conhecimento essencial para alcançar esta pós-graduação.

Não posso deixar de mencionar minha gratidão ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste mestrado.

Por fim, presto uma homenagem especial à Profa. Dra. Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga (*In memoriam*) e à minha avó Elisete de Melo Guedes (*In memoriam*). Este mestrado não teria sido possível sem a influência marcante de ambas em minha vida. Seu legado perdura e é uma fonte eterna de inspiração.

A todos, meu mais profundo agradecimento por fazerem parte desta jornada acadêmica e por tornarem possível a realização deste mestrado.

*“Sol da manhã  
Brotam novas flores  
Dissipa tua tristeza  
É um novo dia que ilumina  
Luz é vida e esperança  
Faça dele sua alegria”*

**Elisete de Melo Guedes**

## SUMÁRIO

RESUMO .....	7
ABSTRACT .....	8
LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	11
1 INTRODUÇÃO .....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	15
2.1 Café .....	15
2.2 Circuito das Águas Paulista .....	17
2.3 Classificação dos cafés .....	18
2.4 Composição química .....	20
2.4.1 Compostos não voláteis .....	21
2.4.1.1 Cafeína .....	21
2.4.1.2 Ácido clorogênico .....	22
2.4.1.3 Ácido gálico .....	23
2.4.1.4 5-hidroximetilfurfural .....	24
2.4.1.5 Ácido 3,4-hidroxibenzóico .....	25
2.4.1.6 Catequina .....	26
2.4.2 Compostos voláteis .....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1 Reagentes e equipamentos .....	29
3.2 Preparo das amostras .....	29
3.3 Determinação dos compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu .....	31
3.4 Determinação dos compostos não voláteis .....	31
3.5 Determinação dos compostos voláteis .....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 Compostos fenólicos totais .....	35
4.2 Compostos não voláteis .....	36
4.3 Compostos voláteis .....	45
4.4 Análise de componentes principais (PCA) .....	51
5 CONCLUSÃO .....	57
REFERÊNCIAS .....	58

## RESUMO

### **Avaliação de compostos voláteis e não voláteis em cafés especiais e tradicionais do Circuito das Águas Paulista**

O café, bebida amplamente reconhecida pelo aroma e sabor distintivo, ocupa o segundo lugar no ranking global de consumo, perdendo apenas para a água. Os compostos presentes nos grãos desempenham papel crucial nas características sensoriais, tanto no café verde quanto após a torrefação. O Brasil se destaca como líder na produção e exportação de café, graças à adaptabilidade do cafeeiro às diversas características geográficas do país, incluindo altitude, latitude, clima e relevo diversificados. A região do Circuito das Águas Paulista se destaca como ambiente propício para o cultivo de café de alta qualidade devido à sua geografia específica. Neste contexto, a categoria de café especial é atribuída aos grãos que passam por avaliações sensoriais, como a prova da xícara e recebem pontuação no mínimo de 80 pontos. O estudo desenvolvido no mestrado teve como objetivo analisar e comparar a composição química de cafés especiais e tradicionais provenientes de cidades do Circuito das Águas Paulista. As 12 amostras de *Coffea arabica* foram fornecidas por produtores locais, incluindo Serra Negra, Socorro, Águas de Lindóia e Monte Alegre do Sul. Os grãos foram submetidos a torrefação, moagem e padronização através de peneira granulométrica de 20 mesh. A determinação dos compostos fenólicos totais foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, utilizando espectrofotômetro UV-Vis. A análise dos compostos não voláteis foi conduzida por um cromatógrafo líquido de alta eficiência, enquanto os compostos voláteis foram avaliados por cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama e amostrador automático com *headspace*. Na análise cromatográfica foram observadas diferenças significativas na composição de compostos não voláteis entre cafés especiais e tradicionais, destacando-se cafeína, ácido clorogênico, ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, ácido 3,4-hidroxibenzoico e catequina. Os compostos voláteis: acetaldeído, dimetilsulfeto (DMS), acetona, metanol, etanol, diacetil e álcool iso-amílico e etanol/metano foram identificados nos cafés, e o composto diacetil evidenciado como relevante na diferenciação entre as categorias. A utilização da Análise de Componentes Principais (PCA) mostrou-se fundamental para distinguir entre os dois tipos de cafés, especialmente ao considerar os compostos voláteis. O composto volátil 2-metilpirazina se destacou por desempenhar papel notável nas amostras de cafés categorizados como tradicionais. A integração das análises químicas e ferramentas quimiométricas permitiu a correlação entre a composição química e a classificação da bebida, proporcionando a identificação de agrupamentos por similaridade entre cafés especiais e tradicionais.

Palavras-chave: Cafés, Cafés especiais, Cromatografia, Compostos voláteis, Compostos fenólicos, Quimiometria



## ABSTRACT

### **Evaluation of volatile and non-volatile compounds in specialty and traditional coffees from Circuito das Águas Paulista region**

Coffee, a beverage widely recognized for its distinctive aroma and flavor, holds the second place in the global consumption ranking, second only to water. Compounds present in the beans play a crucial role in sensory characteristics, both in green coffee and after roasting. Brazil stands out as a leader in coffee production and exportation thanks to the adaptability of coffee plants to the diverse geographical features of the country, including varying altitudes, latitudes, climates, and terrains. The Circuito das Águas Paulista region is a conducive environment for cultivating high-quality coffee due to its specific geography. In this context, the special coffee category is assigned to beans undergoing sensory evaluations, such as cupping, requiring a minimum of 80 points for such classification. This study aimed to analyze and compare the chemical composition of special and traditional coffees from cities in the Circuito das Águas Paulista. The 12 samples of *Coffea arabica* were provided by local producers, including Serra Negra, Socorro, Águas de Lindóia, and Monte Alegre do Sul cities. The beans underwent roasting, grinding, and standardization through a 20-mesh granulometric sieve. Total phenolic compounds were determined using the Folin-Ciocalteu method with a UV-Vis spectrophotometer. The analysis of non-volatile compounds was conducted using a high-performance liquid chromatograph. In contrast, volatile compounds were assessed using a gas chromatograph equipped with flame ionization detection and an automatic headspace sampler. The results of the chromatographic analysis revealed significant differences in the composition of non-volatile compounds between special and traditional coffees, highlighting caffeine, chlorogenic acid, gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, 3,4-hydroxybenzoic acid, and catechin. Volatile compounds, including acetaldehyde, dimethyl sulfide (DMS), acetone, methanol, ethanol, diacetyl, and isoamyl alcohol, were identified, with diacetyl emerging as a relevant component in differentiation between the categories. Principal Component Analysis (PCA) proved essential in distinguishing between the two types of coffee, especially when considering volatile compounds. The volatile compound 2-methylpyrazine played a notable role in samples categorized as traditional coffees. The integration of chemical analyses and chemometric tools allowed for the correlation between chemical composition and beverage classification, leading to identifying groupings based on the similarity between special and traditional coffees.

**Keywords:** Coffees, Specialty coffees, Chromatography, Volatile compounds, Phenolic compounds, Chemometrics

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grãos de café secos de <i>Coffea arabica</i> e <i>Coffea canephora</i> .....	16
Figura 2 – Estrutura química da cafeína.....	21
Figura 3 – Estrutura química do ácido clorogênico.....	22
Figura 4 – Estrutura química do ácido gálico.....	23
Figura 5 – Estrutura química do 5-hidroximetilfurfural.....	24
Figura 6 – Estrutura química do ácido 3,4-hidroxibenzóico.....	25
Figura 7 – Estrutura química da catequina.....	26
Figura 8 – Perfil cromatográfico da amostra E1.....	42
Figura 9 – Perfil cromatográfico da amostra E2.....	42
Figura 10 – Perfil cromatográfico da amostra E3.....	42
Figura 11 – Perfil cromatográfico da amostra E4.....	42
Figura 12 – Perfil cromatográfico da amostra E5.....	43
Figura 13 – Perfil cromatográfico da amostra E6.....	43
Figura 14 – Perfil cromatográfico da amostra T1.....	43
Figura 15 – Perfil cromatográfico da amostra T2.....	44
Figura 16 – Perfil cromatográfico da amostra T3.....	44
Figura 17 – Perfil cromatográfico da amostra T4.....	44
Figura 18 – Perfil cromatográfico da amostra T5.....	45
Figura 19 – Perfil cromatográfico da amostra T6.....	45
Figura 20 – <i>Biplot</i> das duas primeiras componentes principais com variáveis de compostos não voláteis, altitude e notas (a) e (b) apenas os compostos não voláteis para cafés especiais e tradicionais.....	52
Figura 21 – <i>Biplot</i> das duas primeiras componentes principais com variáveis de compostos voláteis, altitude e notas (a); (b) compostos voláteis sem altitude e notas; (c) todas as variáveis avaliadas e (d) todas as variáveis sem altitude e notas para cafés especiais e tradicionais.....	54

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Consumo Interno de Café em 2022.....	16
Tabela 2 – Estabelecimentos produtores de café verde e área colhida com 50 pés ou mais em 2017 no Circuito das Águas Paulista .....	18
Tabela 3 – Pontuação total da classificação da qualidade do café.....	19
Tabela 4 – Composição química de grãos de cafés verde e torrado .....	20
Tabela 5 – Compostos voláteis presentes no café torrado e descrição olfativa .....	28
Tabela 6 – Informações sobre as amostras de cafés especiais e tradicionais.....	30
Tabela 7 – Comprimentos de onda dos compostos não voláteis.....	33
Tabela 8 – Curva analítica da análise de compostos fenólicos totais .....	35
Tabela 9 – Teor de CFT para amostras de cafés especiais e tradicionais .....	35
Tabela 10 - Testes estatísticos para avaliação do teor de CFT em cafés especiais e tradicionais .....	36
Tabela 11 – Curvas analíticas dos compostos não voláteis .....	37
Tabela 12 – Teor dos compostos não voláteis de cafés especiais.....	38
Tabela 13 – Teor dos compostos não voláteis de cafés tradicionais.....	38
Tabela 14 – Tempo de retenção dos padrões analíticos dos compostos não voláteis.....	46
Tabela 15 – Curvas analíticas dos compostos voláteis .....	46
Tabela 16 – Teor dos compostos voláteis de cafés especiais.....	47
Tabela 17 – Teor dos compostos voláteis de cafés tradicionais .....	47
Tabela 18 – <i>Loadings</i> para cada variável nas duas primeiras componentes principais .....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AICC – Associação Industrial e Comercial do Café
- USDA – *U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service*
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- SCA – Specialty Coffee Association
- ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café
- CPC – Consórcio Pesquisa Café
- CAP – Circuito das Águas Paulista
- CFT – Compostos fenólicos totais
- SCAA – Specialty Coffee Association of America
- SCAE – *Specialty Coffee Association of Europe*
- FNC – *Federación Nacional de Cafeteros de Colombia*
- PS – Peso seco
- CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
- ACG – Ácido Clorogênico
- 5-HMF – 5-hidroximetilfurfural
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- DIC – Detector de ionização de chama
- AcH – Acetaldeído
- MeOH – Metanol
- EtOH – Etanol
- DA – Diacetil
- 2-MeP – 2-metilpirazina
- CAF – Cafeína
- EAG – Ácido gálico
- 3,4-HB – Ácido 3,4-hidroxibenzóico
- DMS – Dimetilsulfeto
- LOQ – Limite de quantificação
- LOD – Limite de detecção
- ND – Não detectado
- PCA – Análise de componentes principais



## 1 INTRODUÇÃO

O café é uma bebida estimulante amplamente reconhecida devido ao aroma e sabor, ocupando o segundo lugar no ranking global de bebidas consumidas, ficando atrás apenas da água (AICC, 2022; USDA, 2023). Em relação ao comércio de café, o Brasil se destaca como líder tanto em termos de produção quanto de exportação de café. Essa posição de liderança pode ser atribuída à adaptabilidade do cafeeiro às variadas características do território brasileiro, que incluem altitude, latitude, clima e relevo diversificados (CONAB, 2023).

As espécies *canephora* (café conilon ou robusta) e *arábica* (café arábica), pertencendo à família botânica Rubiaceae e ao gênero *Coffea*, têm se destacado, com distribuição de 40 e 60% da produção global, respectivamente (Ferrão *et al.*, 2017; USDA, 2023).

Os estados brasileiros que apresentam os maiores índices de produção de café são Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Paraná, Bahia, Rondônia, Rio de Janeiro, Goiás, Mato Grosso, Amazonas e Pará de acordo com as informações da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) em 2022. A região do Circuito das Águas Paulista se destaca como ambiente propício para o cultivo de café em razão da geografia, proporcionando alto nível de qualidade ao produto, por não apresentar características indesejáveis de maneira significativa, o qual pode ser classificado como café especial (Sepúlveda *et al.*, 2016; Circuito Das Águas Paulista, 2022).

A atribuição da categoria de café especial é realizada de acordo com avaliações sensoriais, como a prova da xícara através de pontuações, seguindo as diretrizes estabelecidas pela *Specialty Coffee Association* (2023). Um café precisa alcançar mínimo de 80 pontos para ser classificado como especial. Por isso, muitos produtores buscam certificações concedidas por entidades especializadas em avaliações a fim de demonstrar a qualidade e excelência pelas características sensoriais do café (Belchior *et al.*, 2017; Circuito das Águas Paulista, 2022).

As características sensoriais podem ser diretamente relacionadas com os compostos (voláteis ou não-voláteis) presentes na composição dos grãos, pois influenciam o aroma e sabor da bebida, conferindo atratividade e permitindo alta aceitabilidade pelo consumidor. A composição química dos cafés é constituída por carboidratos, lipídeos, proteínas, minerais, aminoácidos e compostos bioativos. Ademais, fatores edafoclimáticos também podem exercer influência nesse conjunto de elementos, com a altitude e o tempo de exposição à luminosidade (Nascimento, 2006; Jeszka-Skowron, Zgoła-Grzeškowiak, Grzeškowiak, 2015; Tofalo *et al.*, 2015). Dentre os compostos bioativos, se destaca a cafeína e os compostos fenólicos como a trigonelina, diterpenos (cafestol e caveol), ácido clorogênico, entre outros, os quais podem

contribuir de forma significativa para a riqueza sensorial e singularidade do café (Nascimento, 2006; Jeszka-Skowron, Zgoła-Grzeškowiak e Grzeškowiak, 2015; Tofalo *et al.*, 2015).

Recentes pesquisas da literatura têm utilizado métodos de cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa para avaliar os compostos voláteis e não voláteis, respectivamente, presentes em cafés. No entanto, ainda se tem poucos trabalhos na literatura que se dedicam a avaliar cafés especiais e tradicionais, principalmente torrados, adotando padrões uniformes de torra, extração e preparo da bebida com grãos da mesma espécie e região, e correlacionando esses aspectos com os parâmetros das análises sensoriais (Belguidoum *et al.*, 2014; Gomes, Bortoleto, Melchert, 2023).

Diante do exposto, esta dissertação de mestrado buscou analisar e comparar a composição química dos cafés especiais e tradicionais provenientes de cidades da região do Circuito das Águas Paulista empregando análises cromatográficas, espectrofotométricas e ferramentas quimiométricas. O presente estudo teve como objetivos específicos a quantificação dos compostos fenólicos totais presentes em amostras de cafés especiais e tradicionais, a identificação e quantificação dos compostos não voláteis com base no tempo de retenção e padrões analíticos estabelecidos e a obtenção do perfil cromatográfico desses compostos não voláteis. Outra meta foi identificar e quantificar compostos voláteis nas amostras, além de estabelecer correlações entre os resultados obtidos e as notas sensoriais atribuídas, a altitude de cultivo e a classificação das amostras de café.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Café

O cafeeiro, cujo nome científico é *Coffea*, é uma planta originária do continente africano e está classificado no vasto sub-reino das angiospermas, que compreende as plantas cuja característica principal é a presença de flores na estrutura. Pertencente à família botânica *Rubiaceae* e ao gênero *Coffea*, abrange várias espécies e variedades. Dentre as espécies estão: *Coffea arabica*; *Coffea canephora*; *Coffea liberica*; *Coffea eugenioides*; *Coffea congensis*; *Coffea salvatrix*; *Coffea racemosa*; *Coffea zanguebariae*; *Coffea pseudozanguebariae*; *Coffea mongensis*; *Coffea humilis*; *Coffea kapakata*; *Coffea betrandi*; *Coffea perrieri* e *Coffea pervilleana* (Denoëud *et al.*, 2014; Farah, Santos, 2015).

Entre as espécies de café citadas, destacam-se duas, *Coffea arabica*, conhecido como café arábica, e *Coffea canephora*, também chamado de café conilon ou robusta. Essas variedades representam a maior parte da produção global de café, com aproximadamente 60% para o café arábica e 40% para o café conilon. O *Coffea arabica*, como indicado pelo nome, tem origem Oriente Médio (Denoëud *et al.*, 2014).

Dentre as variedades do café arábica, destacam-se o Catuaí, Mundo Novo, Rubi e Bourbon (Carvalho *et al.*, 2022). O café arábica é altamente valorizado comercialmente devido às características químicas distintas, incluindo maior quantidade de carboidratos, lipídeos e trigonelina. Esses componentes químicos influenciam as propriedades sensoriais do café, tornando-o aceitável por muitos consumidores (Vitorino *et al.*, 2001; Pacetti *et al.*, 2012).

Segunda espécie com mais destaque, *Coffea canephora*, tem origem no continente africano e possui metade do número de cromossomos em comparação com o *Coffea arabica*. Além disso, o *Coffea canephora* tem período de floração e desenvolvimento do fruto mais longo, variando de 10 a 11 meses. Além das diferenças cromossômicas, essas duas espécies também se distinguem em relação ao tamanho e à forma. A Figura 1 demonstra diferenças visuais entre grãos de café secos das duas espécies (Vitorino *et al.*, 2001; Nascimento *et al.*, 2007; dos Santos *et al.*, 2013).



Figura 1 – Grãos de café secos de *Coffea arabica* e *Coffea canephora*

Fonte: Nascimento *et al.* (2007).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Café – ABIC, em 2022 a população brasileira chegou a consumir 21,3 milhões de sacas desse produto. Na Tabela 1 são apresentadas informações sobre o consumo nacional de café.

Tabela 1 – Consumo Interno de Café em 2022

<b>Categoria</b>	<b>Nov/20 a Out/21</b>	<b>Nov/21 a Out/22</b>	<b>Crescimento (%)</b>
Total nacional de consumo de café (sacas/ano)	21.543.380	21.326.820	-1,01
Consumo per capita: café em grão cru (kg/hab.ano)	6,06	5,96	-1,61
Consumo per capita: café torrado e moído (kg/hab.ano)	4,84	4,77	-1,61

Fonte: adaptado de ABIC (2022).

Em relação ao comércio do café nacional, o Brasil lidera em termos de produção e exportação cafeeira. Essa liderança pode ser explicada pela facilidade de adaptação do cafeeiro às características do território brasileiro, exemplificadas pela altitude, latitude, clima e relevo diversificados. Apesar de ter sido introduzida em Belém do Pará, por volta de 1700 e se espalhada por várias regiões do país, a cafeicultura brasileira foi impulsionada pela criação do Consórcio Pesquisa Café em 1997 (BRASIL, 2018; CONAB, 2023; CPC, 2023). Os estados com o maior índice de produção do café são: Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo,

Paraná, Bahia, Rondônia, Rio de Janeiro, Goiás, Mato Grosso, Amazonas e Pará (CONAB, 2023).

O Brasil foi responsável por exportar aproximadamente 23 milhões de sacas de 60 quilos em 2023 em oito meses (janeiro a agosto) e tem a estimativa de alcançar total de 54,94 milhões até o fim do ano. A exportação destinou-se a 143 países, em que se destacam, respectivamente: Estados Unidos, Alemanha, Itália, Bélgica e Japão e foi proveniente de uma área de 2,24 milhões de hectares de áreas de cultivo destinadas à cafeicultura, incluindo as espécies *Coffea arabica* e *Coffea canéfora*. A demanda do consumo global de café está estimada em 170,2 milhões de sacas de 60 quilos (CONAB, 2023).

## **2.2 Circuito das Águas Paulista**

A região do Circuito das Águas Paulista (CAP) está localizada na Serra da Mantiqueira à aproximadamente 127 Km da capital São Paulo, sendo composta por Águas de Lindóia, Amparo, Holambra, Jaguariúna, Lindóia, Monte Alegre do Sul, Pedreira, Serra Negra e Socorro, totalizando 9 cidades. Dentre elas, apenas Pedreira, Jaguariúna e Holambra não recebem a denominação de Estância Hidromineral que se relaciona à presença de fontes naturais de água mineral, um dos atrativos da região (Circuito das Águas Paulista, 2022).

O clima comum da região é o ameno de montanha, com variação média de temperatura entre 20 e 25 °C (Circuito das Águas Paulista, 2022). A geografia característica também favorece o cultivo do café solo é fator importante com predominância dos Argissolos Vermelho-Amarelos que são considerados bastante férteis (Circuito das Águas Paulista, 2022; Ribeiro *et al.*, 2017; Rossi, 2017).

De acordo com o Censo Agropecuário de 2017, as cidades de Serra Negra e Socorro se destacaram na produção de café. Serra Negra contou com total de 311 estabelecimentos agropecuários cafeeiros, onde 299 corresponderam ao *Coffea arabica* e apenas 12 ao *Coffea canéfora*, resultando em 3.447 toneladas de grãos produzidos. Enquanto Socorro apresentou 717 estabelecimentos apenas de *Coffea arabica*, com 3.585 toneladas produzidas em 1.870 hectares de área colhida. A Tabela 2 apresenta o número de estabelecimentos produtores de café verde e área colhida com 50 pés ou mais, nas 9 cidades do CAP em 2017 (IBGE, 2017).

Tabela 2 – Estabelecimentos produtores de café verde e área colhida com 50 pés ou mais em 2017 no Circuito das Águas Paulista

<b>Cidade</b>	<b>Estabelecimentos</b>	<b>Área colhida (ha)</b>
Socorro	717	1.870
Serra Negra	311	2.216
Amparo	108	807
Monte Alegre do Sul	73	391
Águas de Lindóia	34	146
Lindóia	18	15
Pedreira	4	7
Jaguariúna	2	-
Holambra	-	-

Fonte: adaptado de IBGE – Censo Agropecuário (2017)

### 2.3 Classificação dos cafés

A classificação dos cafés é uma prática diversificada, variando conforme o país ou a entidade encarregada. O termo "cafés especiais" é atribuído à bebida por instituições distintas, tais como a *Specialty Coffee Association of America (SCAA)*, a *Specialty Coffee Association of Europe (SCAE)* e a *Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (FNC)*. Atualmente, a SCAA passou a ser a *Specialty Coffee Association (SCA)*. Apesar de cada organização desempenhar papel fundamental na definição dos critérios que elevam determinados cafés ao status de especial, ainda não há consenso entre consumidores e profissionais da área sobre essa conceitualização (Sepúlveda *et al.*, 2016).

O diretor executivo da SCAA, Ric Rhinehart, definiu café especial da seguinte forma:

“Na sua fase verde, o café especial é aquele que está livre de defeitos primários, não contém grãos subdesenvolvidos, tem tamanho e secagem adequados, não apresenta falhas nem contaminações na xícara e possui atributos distintos. Em termos práticos, isso significa que o café deve ser capaz de passar em testes de classificação visual e degustação.”

Ainda de acordo com a SCAA, os cafés especiais resultam de minuciosa combinação de diversos elementos e métodos de produção, todos orientados para a criação de um café de

excelência. Nesse ciclo de produção cafeeira, cada pessoa envolvida busca manter rigoroso padrão de qualidade, visando a obtenção de produto de excelente qualidade (SCAA, 2018).

A SCAA desenvolveu o protocolo de avaliação sensorial chamado “prova da xícara” para que o café possa ser classificado em tradicional e especial de acordo com as notas de provadores treinados. Nessa análise, o provador deve considerar atributos específicos da bebida, tais como, aroma, sabor, retrogosto, acidez, corpo, equilíbrio, doçura mínima, uniformidade, ausência de defeitos e conceito final. A partir da pontuação de cada atributo, uma nota geral é atribuída ao café, permitindo a classificação de acordo com a Tabela 3. Desta maneira, o café especial é categorizado se alcançar no mínimo 80 pontos. É de importância ressaltar que antes da prova sensorial, os grãos de café verde e torrado também passam por avaliações físicas, buscando reduzir a quantidade de grãos defeituosos e a presença de matéria estranha (Belchior *et al.*, 2017; *Specialty Coffee Association*, 2023).

Tabela 3 – Pontuação total da classificação da qualidade do café

<b>Nota</b>	<b>Qualidade</b>	<b>Classificação</b>
90 – 100	Excepcional	Especial
85 – 89,99	Excelente	Especial
80 – 84,99	Muito bom	Especial
< 80,0	Abaixo da qualidade especial	Não especial (tradicional)

Fonte: adaptado de SCA (2023)

No Brasil, a tarefa de assegurar a qualidade do café é confiada à Associação Brasileira da Indústria de Café através do Programa de Qualidade do Café. Este programa utiliza abordagem fundamentada na análise sensorial para certificar a excelência do produto. A associação não apenas avalia e diferencia os cafés com base em critérios rigorosos, mas também os categoriza em quatro classes distintas: Gourmet, Superior, Tradicional e Extraforte. Além do processo de certificação do produto, a entidade submete a empresa a auditorias para verificar a conformidade com as boas práticas de fabricação em todas as etapas do processo de industrialização. Isso é realizado com o objetivo de assegurar a consistência e integridade não apenas da qualidade do café, mas também da integridade geral do processo de produção (ABIC, 2021).

## 2.4 Composição química

Os compostos (voláteis ou não-voláteis) presentes na composição dos grãos, relacionam diretamente com características sensoriais de aroma e sabor, tornando a bebida ainda mais atrativa aos consumidores. Esses compostos se destacam tanto no grão de café verde quanto após o processo de torrefação e podem ser exemplificados por carboidratos, lipídeos, proteínas, minerais e aminoácidos. Além disso, também são encontrados compostos bioativos, como a cafeína e compostos fenólicos, como trigonelina, diterpenos (cafestol e caveol), ácido clorogênico, entre outros. Na tabela 4 estão dispostos os principais compostos encontrados no café, assim como a quantidade (Nascimento, 2006; Jeszka-Skowron, Zgoła-Grzeškowiak, Grzeškowiak, 2015; Tofalo *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Composição química de grãos de cafés verde e torrado

Constituintes	Arábica	Canéfora	Arábica	Canéfora
	verde	verde	torrado	torrado
(% peso seco)				
Cafeína	1,3	2,3	1,2	2,4
Trigonelina	0,8	0,7	0,3	0,3
Carboidratos	53,7	50,7	38	42
Ácidos clorogênicos	8,1	9,9	2,5	3,8
Lipídeos	15,2	9,4	17,0	11
Aminoácidos	11,1	11,8	7,5	7,5
Ácidos orgânicos	2,3	1,7	2,4	2,6
Melanoidinas	-	-	24,5	25,9
Aroma volátil	Traços	Traços	0,1	0,1
Minerais	3,9	4,4	4,5	4,7

Fonte: adaptado de Oestreich-Janzen (2010).

Compostos bioativos são elementos encontrados na composição dos alimentos de origem vegetal ou animal, podendo ser classificados como "nutrientes e não-nutrientes presentes na matriz alimentar que podem produzir efeitos fisiológicos além das propriedades nutricionais clássicas" (Cazarin *et al.*, 2022). Esses compostos têm sido cada vez mais estudados e destacados na pesquisa científica devido ao potencial na prevenção ou tratamento

de diversas doenças, como câncer, problemas cardiovasculares e distúrbios neurodegenerativos (Abrahão *et al.*, 2010; Arendash, Cao, 2010; Mineharu *et al.*, 2011; Oleaga *et al.*, 2012).

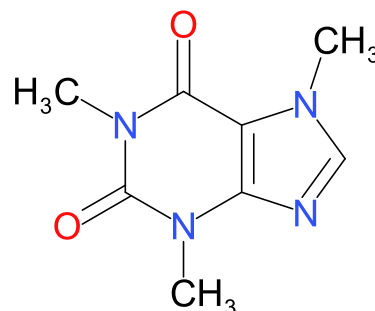
### 2.4.1 Compostos não voláteis

Os compostos não voláteis são substâncias químicas que não evaporam facilmente em condições normais de temperatura e pressão, ou seja, em condição ambiente têm menos de 5% do seu peso evaporado em seis meses (Võ, Morris, 2014). No contexto dos grãos de café, essas substâncias se destacam por serem precursores de compostos voláteis formados durante o processo de torrefação do café (Nogueira, Trugo, 2003).

#### 2.4.1.1 Cafeína

Um dos compostos bioativos presentes no café mais conhecido pelos consumidores é a cafeína (1,3,7-trimetilxantina), a qual está presente em maior quantidade na espécie *Coffea canephora* e é dependente das condições ambientais e de processamento (Oestreich-Janzen, 2010; Mejia, Ramirez-Mares, 2014) Faz parte do grupo das metilxantinas, que são encontradas em elevadas quantidades no café, no chá e no chocolate. São geralmente identificadas como derivadas da xantina, assim como a teofilina (1,3-dimetilxantina), a paraxantina (1,7-dimetilxantina) e a teobromina (3,7-dimetilxantina). A Figura 2 apresenta a estrutura química da cafeína; (Rang, Dale, 1996; Franco, Oñatibia-Astibia, Martínez-Pinilla, 2013; Bonetti, Brombo, Zuliani, 2017).

Figura 2 – Estrutura química da cafeína



Fonte: ChEBI (2023).

Apesar da cafeína ser o psicoestimulante mais popular a níveis mundiais, em termos de características sensoriais ainda não foi completamente elucidado na literatura. Esse composto tem atuação relacionada ao amargor da bebida, que nem sempre é uma

característica procurada pelos consumidores (Jeszka-Skowron, Zgoła-Grześkowiak, Grześkowiak, 2015; Cappelletti *et al.*, 2015; Gramling, Kapoulea, Murphy, 2019).

No corpo humano, a absorção desse composto ocorre rapidamente, assim como a distribuição pelos tecidos, e após um período de 30 a 120 minutos, a cafeína atinge a concentração plasmática máxima. Em relação à promoção da saúde, a cafeína apresenta possíveis propriedades anti-inflamatórias e imunomoduladoras e é considerada agente potencial no combate ao câncer. Além disso, é explorada no tratamento de diversas condições, como doenças oculares, respiratórias, neurodegenerativas e cardiovasculares. Adicionalmente, a cafeína é conhecida pela capacidade de melhorar o desempenho de atletas (Liu, Zhou, Tang, 2017; Sharif *et al.*, 2017; Martins *et al.*, 2020; Conti *et al.*, 2022; Ruggiero *et al.*, 2022; Biswas, Bagchi, 2023; Saraiva *et al.*, 2023).

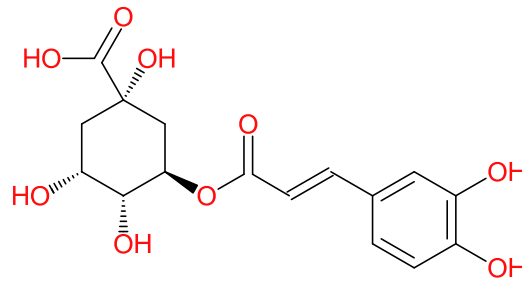
Em termos de identificação e quantificação desse composto, o Instituto Adolfo Lutz (2008) recomenda a análise oficial através da espectrofotometria em 274 nm. Além disso, método alternativo que pode ser utilizado é a aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase reversa, com coluna C-18 e medida em 280 nm (Chambel *et al.*, 1997; Jeszka-Skowron, Zgoła-Grześkowiak e Grześkowiak, 2015).

#### 2.4.1.2 Ácido clorogênico

Os ácidos clorogênicos (ACGs) são os principais compostos fenólicos encontrados nos grãos de café verde. De forma semelhante à cafeína, estão presentes em maiores concentrações na espécie *Coffea canephora*. Além do café, algumas frutas e vegetais também são fontes consideráveis de ACG na alimentação (Nogueira, Trugo, 2003; Ayelign Beyene, Sabally, 2013; Wei, Tanokura, 2015).

A formação ocorre principalmente por meio da esterificação do ácido quínico reagindo com os ácidos hidroxicinâmicos, como o p-cumárico, o ferúlico e o cafeico e podem ser classificados em cinco grupos: ácidos cafeoilquínico, ácidos p-coumaroilquinínicos, ácidos dicafeoilquinínicos, ácidos feruloilquinínicos e os diésteres mistos de ácidos cafeoil-feruloilquínico. A representação estrutural do ácido clorogênico está disposta na Figura 3 (Farah e Donangelo, 2006; Beyene, Sabally, 2013; Wei, Tanokura, 2015).

Figura 3 – Estrutura química do ácido clorogênico



Fonte: ChEBI (2023).

A presença dos ácidos clorogênicos exerce influência significativa nas qualidades sensoriais do café devido a degradação térmica considerável durante o processo de torrefação dos grãos. Esse processo resulta na formação de compostos voláteis que desempenham papel crucial nas características de “*flavor*” da bebida. Porém, condições severas de torrefação podem ocasionar perdas consideráveis do ACG, podendo restar apenas 5% do composto. Além disso, os ácidos clorogênicos também atuam na formação de pigmentos e se relacionam com os parâmetros de acidez, adstringência e amargor, contribuindo de maneira geral para a aceitação e qualidade da bebida (Nogueira, Trugo, 2003; Farah, Donangelo, 2006; Belay, Gholap, 2009).

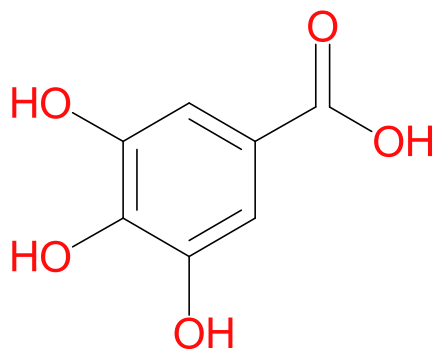
Os possíveis benefícios dos ácidos clorogênicos para a saúde humana são abordados na literatura, destacando as propriedades como agente anti-inflamatório, antioxidante, antiepiléptico e anticancerígeno. Além disso, pesquisas também apontam o papel no tratamento de doenças associadas ao sistema cardiovascular e neurodegenerativas, ampliando assim o potencial terapêutico em diversas condições médicas (Lee *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013; Meng *et al.*, 2013; Liang, Kitts, 2015; Santana-Gálvez, Cisneros-Zevallos, Jacobo-Velázquez, 2017).

#### 2.4.1.3 Ácido gálico

O ácido gálico, também conhecido como 3,4,5-trihidroxibenzoico, é um composto fenólico derivado da via do ácido chiquímico, amplamente distribuído nas plantas e frequentemente presente em várias partes delas, sendo importante no metabolismo secundário. A estrutura química do ácido gálico está representada na Figura 4 (Muir *et al.*, 2011; Liao *et al.*, 2022).

Figura 4 – Estrutura química do ácido gálico





Fonte: ChEBI (2023).

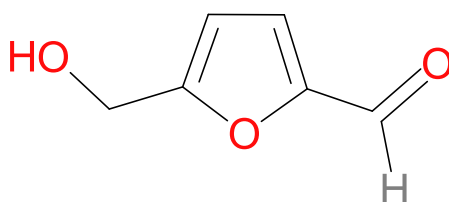
Esse composto pode ser gerado a partir da conversão de outros compostos fenólicos durante a torrefação, por isso, nem sempre é detectado em grãos de café verde (Liao *et al.*, 2022). De acordo com estudo realizado por Mehaya e Mohammad (2020), que avaliou a termo estabilidade dos compostos bioativos durante o processo de torra do *Coffea arabica*, demonstrando que o teor de ácido gálico aumentou no início da torrefação, mas posteriormente diminuiu, devido a degradação.

O ácido gálico é reconhecido pelas propriedades antioxidantes e tem sido amplamente estudado devido ao potencial na promoção da saúde humana. Além das propriedades antioxidantes, pesquisas científicas têm revelado o potencial na prevenção ou tratamento de variedade de doenças, como gastrointestinais, cardiovasculares, metabólicas (obesidade e diabetes) e neurodegenerativas (Mansouri *et al.*, 2013; Zanwar *et al.*, 2013; Gandhi *et al.*, 2014; Kahkeshani *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020).

#### 2.4.1.4 5-hidroximetilfurfural

O 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) é um dos compostos presentes no café formados a partir da torrefação e devido ao tempo de armazenagem. A formação ocorre através da desidratação de açúcares durante o processo de caramelização em ambientes ácidos, sendo um produto imediato da reação de Maillard. A Figura 5 representa a estrutura química desse composto (Capuano, Fogliano, 2011; Kowalski *et al.*, 2013; Alsubot, Aldiab, 2019).

Figura 5 – Estrutura química do 5-hidroximetilfurfural



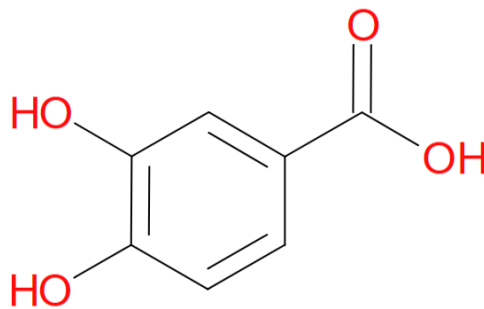
Fonte: ChEBI (2023).

De acordo com a literatura esse composto pode estar associado a possíveis riscos à saúde, tais como, ocorrência de aberrações cromossômicas, possibilidade de carcinogenicidade, mutagenicidade, e capacidade citotóxica em relação às membranas mucosas e ao trato respiratório (Lee *et al.*, 1998; Glatt, Schneider, Liu, 2005; Monien *et al.*, 2012). Por outro lado, potenciais características positivas relacionadas ao 5-HMF também são relatadas, como atividades antioxidante, anti-inflamatória, antialérgica e anti-hiperuricêmica (Yamada *et al.*, 2011; Kitts, Chen, Jing, 2012; Lin *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2013; Shapla *et al.*, 2018).

#### 2.4.1.5 Ácido 3,4-hidroxibenzoico

O ácido 3,4-hidroxibenzoico é um composto fenólico encontrado naturalmente em cafés e em outros produtos de origem vegetal, como azeites e vinhos. Também pode ser referido como ácido protocatecuico. Assim como o ácido gálico, é metabólito secundário proveniente da via do ácido chiquímico com estrutura química semelhante aos ácidos gálico e cafeico, representada na Figura 6 (Masella *et al.*, 2004; Kakkar, Bais, 2014).

Figura 6 – Estrutura química do ácido 3,4-hidroxibenzoico



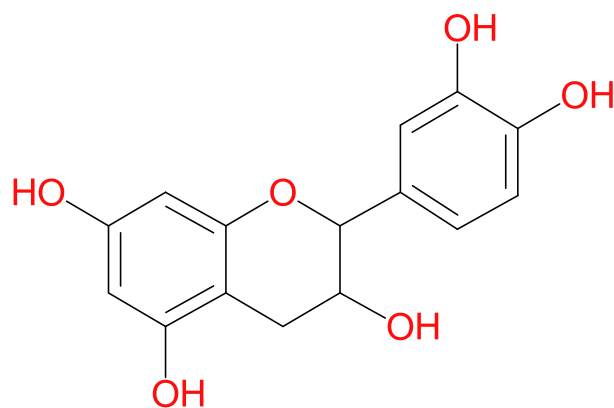
Fonte: ChEBI (2023).

Embora a atividade antioxidante seja a característica principal, este composto também exibe potencial anti-inflamatório, quimiopreventivo, nefroprotetor, hematoprotetor e analgésico, usado na medicina herbal tradicional chinesa, conforme indicado na literatura. Além disso, estudos também destacam ação anti-hipertensiva e papel na proteção contra doença cardíaca isquêmica (Tseng *et al.*, 1998; Liu *et al.*, 2002; Zhou, Zuo, Chow, 2005; Jaijoy K *et al.*, 2010; Kakkar, Bais, 2014).

#### 2.4.1.6 Catequina

As catequinas são compostos polifenólicos que fazem parte da família dos flavonoides, conforme fórmula estrutural demonstrada na Figura 7. Estão amplamente distribuídas em vários alimentos, incluindo chás, uvas, maçãs e frutas vermelha e se destacam devido ao potencial antioxidante e anti-inflamatório. Assim como ácido 3,4-hidroxibenzóico, têm muito destaque na medicina tradicional chinesa. Ademais, podem se relacionar com características de sabores amargo e adstringente (Gadkar, Balaraman, 2015; Shirakami, Shimizu, 2018; Isemura, 2019; Ganeshpurkar, Saluja, 2020).

Figura 7 – Estrutura química da catequina



Fonte: ChEBI (2023).

Alguns estudos são encontrados na literatura avaliando a atuação das catequinas em relação ao seu potencial na prevenção de doenças crônicas, cardiovasculares e neurodegenerativas. Ademais, também têm destaque no desenvolvimento de tratamentos contra o câncer de mama. Por outro lado, quando em grandes concentrações, podem se tornar compostos hepatotóxicos (Mittal *et al.*, 2004; Navarro *et al.*, 2013; Pervin *et al.*, 2018; Shirakami, Shimizu, 2018; Silva, Fogaça, 2018).

#### 2.4.2 Compostos voláteis

Os componentes voláteis desempenham papel de extrema importância no contexto do café, sobretudo devido à estreita associação com as características de aroma da bebida. A diversidade desses compostos apresenta variações significativas, as quais são influenciadas

por fatores como o método de torrefação, a origem geográfica, o processo de produção e a própria variedade do grão (Lee, Shibamoto, 2002; Somporn *et al.*, 2011).

Desta maneira, é destacado que a complexidade da composição volátil contribui diretamente para o desenvolvimento de perfis sensoriais característicos encontrados nos diferentes tipos de café. Para o café torrado, a literatura apresenta grande variedade de compostos voláteis, atingindo mais de 1000 identificados (Holscher, Steinhart, 1995; Flament, 2001; Lee, Shibamoto, 2002). A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de compostos voláteis presentes no café torrado, juntamente com a descrição olfativa.

Tabela 5 – Compostos voláteis presentes no café torrado e descrição olfativa

<b>Composto</b>	<b>Descrição olfativa</b>
2,3-Pentanodiona	Amanteigada, caramelizada
2-Acetil-3-metilpirazina	Amendoado, batata assada
2-Acetilpiridina	Amendoado, milho
2-Acetilpirrol	Semelhante à cumarina
2-Metilpirazina	Amendoado, torrado, achocolatado
3-2,3-Butanodiona	Amanteigado, cremoso
3-Metilbutanal	Frutado, maltado
Acetaldeído	Pungente, nauseante, ácido, penetrante, frutado, verde, doce
Acetona	Nauseante, penetrante em alta concentração, doce
Ácido 2-metilbutírico	Azedo
Ácido 4-metilbutanoico	Doce, ácido
Ácido acético	Ácido
Ácido benzóico	Balsâmico
Ácido isopentanoico	Ácido, queijo
Ácido palmítico	Frutado
Álcool furfúrfico	Doce, semelhante a pão
Álcool iso-amílico	Asfixiante, desagradável, acre, pungente, alcoólico, frutado-vinho, banana, pera
Diacetil	Amanteigado, pungente
Dimetilsulfeto	Extremamente repulsivo, forte, verde, semelhante a repolho
Etanol	Alcoólico, doce, floral
Fenilacetaldeído	Doce, floral, semelhante a mel
Guaiacol	Terroso, queimado
Hexanal	Herbáceo, verde, oleoso
Metanol	Suave
Piridina	Azedo, peixe
Pirrol	Ligeiramente pungente
Vanilina	Picante

Fonte: adaptado de Flament (2001); Saw *et al.* (2015); López *et al.* (2016); Anissa, Solomon, Solomon (2017); Lee, Kim, Lee (2017); Poisson *et al.* (2017); Poisson *et al.* (2018); Wang *et al.* (2022); Gomes, Bortoleto, Melchert (2023).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e equipamentos

Em todas as análises foi empregada água deionizada para o preparo de soluções (condutividade de 18,2 M $\Omega$  cm a 25 °C) e reagentes de grau analítico: ácido acético, metanol, acetonitrila, ácido gálico, reagente Folin-Ciocalteu, cafeína, ácido 3,4-hidroxibenzoico, ácido clorogênico, 5-hidroximetilfurfural, catequina, carbonato de sódio, acetaldeído, dimetilsulfeto (DMS), acetona, metanol, etanol, diacetil e álcool iso-amílico.

Durante os processos de análises foram utilizados os seguintes equipamentos: banho de ultrassom (Ultra Cleaner, modelo 1450), balança analítica (Mettler Toledo, modelo ME104), Espectrofotômetro UV-Vis (AGILENT, modelo Cary 60), cromatógrafo líquido de alta eficiência (AGILENT, modelo 1100) e cromatógrafo gasoso (PerkinElmer®, modelo Clarus 600).

#### 3.2 Preparo das amostras

As amostras de grãos de cafés da espécie *Coffea arabica* obtidas durante a safra de 2021 foram disponibilizadas por produtores da região do Circuito das Águas Paulista, incluindo as cidades Serra Negra, Socorro, Águas de Lindóia e Monte Alegre do Sul, como disposto na Tabela 6. Em seguida, todas as amostras passaram por processo de torra visando uniformização.

Tabela 6 – Informações sobre as amostras de cafés especiais e tradicionais

<b>Amostra</b>	<b>Classificação</b>	<b>Variedade</b>	<b>Cidade</b>	<b>Altitude(m)</b>	<b>Nota SCAA</b>
E1	Especial	Arara	Socorro	1.100-1.200	80,175
E2	Especial	Bourbon Amarelo	Monte Alegre do Sul	900	83,325
E3	Especial	Mundo Novo	Monte Alegre do Sul	1.100	80,15
E4	Especial	Mundo Novo	Serra Negra	1.150	80,275
E5	Especial	Bourbon Amarelo	Socorro	1.300	81,6
E6	Especial	Arara	Serra Negra	1.100	84,175
T1	Tradicional	Arara Mundo Novo	Serra Negra	825	78,975
T2	Tradicional	Catuai Vermelho	Serra Negra	680	78,625
T3	Tradicional	Catuai	Águas de Lindóia	1.200	78,425
T4	Tradicional	NI*	Serra Negra	720	77,7
T5	Tradicional	Catuai	Serra Negra	1.120	79,075
T6	Tradicional	Mundo Novo	Serra Negra	1.100	73,925

Fonte: autora. \*NI: não informado.

Os grãos de café foram moídos utilizando moedor de café elétrico e posteriormente passados em peneira granulométrica de 20 *mesh* para devida padronização.

Nas análises espectrofotométricas realizadas, a bebida foi preparada utilizando o método de infusão, conforme descrito no protocolo para análise sensorial de café da Specialty Coffee Association of America, 2008 (Specialty Coffee Association, 2023). Nesse processo, 1,37 g de café moído foi colocado em contato com 25 mL de água com temperatura de 90 °C durante 5 minutos. Após esse tempo, a bebida foi filtrada utilizando papel de filtro convencional e, em seguida, foi diluída na proporção de 1:50, ou seja, 1 mL de café foi misturado com 49 mL de água.

Para realização das análises cromatográficas para os compostos não voláteis, a preparação da bebida foi feita a partir do método de percolação adaptado de Alcantara e colaboradores (2023). Nesse processo, 15 mL de água pré-aquecida a temperatura de 90 °C foram vertidos sobre 1,0 g de café moído. Em seguida, a mistura foi filtrada utilizando papel de filtro convencional. O extrato resultante foi submetido a filtração com filtro de seringa para futura injeção no cromatógrafo.

### 3.3 Determinação dos compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu

Os compostos fenólicos totais foram determinados por meio do método de Folin-Ciocalteu, com equipamento espectrofotômetro UV-Vis (AGILENT, modelo Cary 60) provido com cubeta com 1 cm de caminho óptico para leitura e utilização de ácido gálico como padrão analítico (Singleton, Orthofer, Lamuela-Raventós, 1999).

Alíquota de 600 µL da amostra diluída (na proporção de 1:50, v/v) foi transferida para tubo do tipo Falcon®. Em seguida, foram adicionados 3000 µL da solução do reagente Folin-Ciocalteu 10% (v/v). Após 5 minutos, foram incluídos 2250 µL da solução de carbonato de sódio 4% (m/v). A mistura resultante foi mantida à temperatura ambiente e protegida da luz por 2 horas. Posteriormente, a solução foi medida no comprimento de onda de 770 nm no espectrofotômetro (Singleton, Orthofer, Lamuela-Raventós, 1999; Martins, 2020).

A curva analítica foi estabelecida em faixa de concentração de 10 a 50 mg L<sup>-1</sup> de ácido gálico. Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de ácido gálico por 100 gramas de café torrado moído. Todas as análises foram realizadas em triplicata, visando maior precisão nos resultados (Singleton, Orthofer, Lamuela-Raventós, 1999; Alcantara, Dresch, Melchert, 2021).

Tanto para os compostos fenólicos totais quanto para os compostos voláteis e não voláteis o limite de quantificação (LOQ) foi calculado utilizando a concentração mínima de cada amostra e o limite de detecção (LOD) através da seguinte fórmula:  $LOD = 3,3 \times \frac{s}{b}$ , em que  $s$  corresponde a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear e  $b$  ao coeficiente angular da curva de calibração analítica.

### 3.4 Determinação dos compostos não voláteis

A determinação dos compostos não voláteis foi realizada utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (AGILENT, modelo 1100), com injeção de 30 µL da amostra em coluna C18 de fase reversa (4,6 x 250 mm – 5 µm), fase móvel composta por 5% de ácido acético em água (v/v) e 5% de acetonitrila, vazão de 0,8 mL/min e 55 minutos de corrida (Vignoli *et al.*, 2014).

Durante a corrida cromatográfica, os sinais foram medidos em 280 e 320 nm, como demonstrado na Tabela 7 e a identificação foi conduzida por meio da comparação com o perfil cromatográfico dos padrões analíticos, que incluíam cafeína, ácido clorogênico, 5-hidroxiacetilfurfural, ácido 3,4-hidroxibenzoico, ácido gálico e catequina. O processo de análise cromatográfica foi feito de maneira isocrática (Alcantara, Dresch, Melchert, 2021).





Tabela 7 – Comprimentos de onda dos compostos não voláteis

<b>Compostos</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
Cafeína	280
Ác. clorogênico	320
Ác. gálico	280
5-HMF	280
Ác. 3,4-Hidroxibenzoico	280
Catequina	280

Fonte: autora.

### 3.5 Determinação dos compostos voláteis

Na determinação dos compostos voláteis o equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (PerkinElmer®, modelo Clarus 600) equipado com detector de ionização de chama (DIC) e amostrador automático com headspace da CTC Analytics (Pal System). A coluna utilizada foi a NOVA-WAX da Nova Analítica, com dimensões de 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e fase estacionária de 0,25  $\mu\text{m}$  (Lee, Shibamoto, 2002; Bandeira et al., 2009; Gomes, Bortoleto, Melchert, 2023).

No método de headspace, a amostra pesando 0,55 g foi colocada em vial de 20 mL. O aquecimento ocorreu durante 5 minutos a temperatura do forno de 80°C. Durante o procedimento, houve agitação a 500 rpm. O volume coletado e injetado foi de 1,5 mL, com velocidade de 500  $\mu\text{L s}^{-1}$  e *split* de 1:30 (Lee, Shibamoto, 2002; Bandeira et al., 2009; Gomes, Bortoleto, Melchert, 2023).

Ademais, a temperatura do injetor foi mantida a 150 °C e a do detector a 300°C, enquanto a temperatura da coluna foi inicialmente programada para 45°C por 3 minutos. Em seguida, houve aumento gradual a taxa de 7,5 °C  $\text{min}^{-1}$  até alcançar 60 °C e, posteriormente, a taxa de 15 °C  $\text{min}^{-1}$ , atingindo 165 °C, com tempo total de corrida de 12 minutos. Os gases utilizados nessa análise foram ar sintético, nitrogênio e hidrogênio com vazão de 450 mL  $\text{min}^{-1}$ , 1,2 mL  $\text{min}^{-1}$  e 45 mL  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente (Lee, Shibamoto, 2002; Bandeira et al., 2009; Gomes, Bortoleto, Melchert, 2023).

A identificação dos compostos foi realizada por meio da comparação com o perfil cromatográfico dos padrões analíticos a seguir: acetaldeído, dimetilsulfeto (DMS), acetona, metanol, etanol, diacetil, álcool iso-amílico e 2-metilpirazina (Lee, Shibamoto, 2002; Bandeira et al., 2009; Gomes, Bortolet, Melchert, 2023).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Compostos fenólicos totais

A Tabela 8 apresenta detalhadamente as informações relacionadas a curva analítica para os compostos fenólicos totais, incluindo faixa de resposta linear, a equação da reta, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), além dos limites de quantificação (LOQ) e de detecção (LOD).

Tabela 8 – Curva analítica da análise de compostos fenólicos totais

<b>Concentração</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOQ</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>LOD</b> (mg L <sup>-1</sup> )
10 - 50	A = 0,006 + 0,0088 C	0,99	10	0,3

Fonte: autora. \*A = absorvância.

O teor dos compostos fenólicos totais para todas as amostras de cafés, tanto especiais quanto tradicionais estão dispostas na Tabela 9. A amostra com maior concentração de CFT determinado pelo método de Folin-Ciocalteu foi a tradicional T2 com 3967,57 mg EGA / 100 g de café. O menor teor foi encontrado na amostra tradicional T5, 3370,68 mg EGA / 100 g de café.

Tabela 9 – Teor de CFT para amostras de cafés especiais e tradicionais

<b>Amostra</b>	<b>Classificação</b>	<b>mg EGA / 100 g de café</b>
E1	Especial	3490,06 ± 129,39
E2	Especial	3751,36 ± 28,53
E3	Especial	3856,20 ± 67,92
E4	Especial	3637,67 ± 95,63
E5	Especial	3831,22 ± 48,97
E6	Especial	3583,72 ± 108,31
T1	Tradicional	3376,63 ± 25,44
T2	Tradicional	3967,57 ± 28,98
T3	Tradicional	3672,93 ± 86,36
T4	Tradicional	3666,34 ± 78,76
T5	Tradicional	3370,68 ± 34,54
T6	Tradicional	3805,93 ± 39,82

Fonte: autora.

O teor médio de mg de ácido gálico por 100 g de café torrado obtido para as amostras de cafés foi de  $3691,71 \pm 145$  para as especiais e  $3643,35 \pm 235$  para as tradicionais, como apresentado na Tabela 10. Foram aplicados os testes de Shapiro-Wilk e de Levene, demonstrando que apresentaram normalidade e homogeneidade. Ademais, os resultados do teste t de Student a 95% de confiança não apontaram diferença estatisticamente significativa entre os cafés tradicionais e especiais devido a padronização do processo de torra, uma vez que torras mais intensas tendem a degradar os compostos fenólicos, conforme Alcantara, Dresch e Melchert (2021).

Tabela 10 - Testes estatísticos para avaliação do teor de CFT em cafés especiais e tradicionais

<b>Classificação</b>	<b>Shapiro -Wilk (valor-p)</b>	<b>Levene (valor-p)</b>	<b>t calculado</b>	<b>valor-p</b>	<b>Teor médio (mg EGA / 100 g de café)</b>
Especial	0,67	0,65	0,45	0,67	$3691,71 \pm 145$
Tradicional	0,47				$3643,35 \pm 235$

Fonte: autora

Os valores médios dos compostos fenólicos totais obtidos situam-se dentro da faixa apresentada por Alcantara, Dresch e Melchert (2021) cuja variação foi de  $1368 \pm 73$  a  $4332$  mg EGA / 100 g de café torrado. O trabalho de Almeida e Benassi (2011) obteve variação de  $1910 \pm 40$  a  $3550 \pm 40$  g EGA / 100 g de café torrado para os fenólicos totais em cafés tradicionais comerciais, o que o encontrado neste trabalho está na faixa superior. Ressaltando que em ambos trabalhos da literatura, não houve padronização no processo de torra.

#### 4.2 Compostos não voláteis

Na Tabela 11, são apresentadas as equações da reta, os coeficientes de correlação, os LODs e LOQs para cada composto não volátil analisado. A análise cromatográfica permitiu a identificação e quantificação dos seguintes compostos não voláteis nas amostras de cafés tradicionais e especiais: cafeína, ácido clorogênico, ácido gálico, 5-hidroxiacetilfurfural, ácido 3,4-hidroxibenzoico e catequina. Esses resultados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13, juntamente com as concentrações expressas em mg para cada 100 g de café torrado moído.

Tabela 11 – Curvas analíticas dos compostos não voláteis

<b>Compostos</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	
Cafeína	200 – 950	$P = -355 + 88,2 C$	0,999	200	6,1	
Ác. Clorogênico	100 – 1000	$P = 380,3 + 59,7 C$	0,999	100	13,2	
Ác. Gálico	10 – 100	$P = 720,2 + 70,4 C$	0,992	10	9	
5-HMF	2 – 40	$P = 15,9 + 261 C$	0,999	2	0,3	
Ác. 3,4- Hidroxibenzoico	12,5 – 200	$P = -11,1 + 57,2 C$	0,999	12,5	1	
Catequina	25 – 200	$P = 199,8 + 12,5 C$	0,994	25	11,5	
Fonte:	autora.	*P	=	área	de	pico.

Tabela 12 – Teor dos compostos não voláteis de cafés especiais

Amostra	Média dos compostos não voláteis $\pm$ desvio padrão (mg 100 g <sup>-1</sup> de café torrado moído)					
	Cafeína	Ác. clorogênico	Ác. gálico	5-HMF	Ác. 3,4-Hidroxibenzoico	Catequina
E1	870,84 $\pm$ 12,27	1004,06 $\pm$ 11,39	24,33 $\pm$ 0,69	30,89 $\pm$ 0,62	121,90 $\pm$ 1,61	350,82 $\pm$ 5,74
E2	880,89 $\pm$ 42,99	969,22 $\pm$ 41,36	23,33 $\pm$ 1,87	31,08 $\pm$ 1,31	111,13 $\pm$ 5,58	311,82 $\pm$ 18,51
E3	607,53 $\pm$ 31,49	754,60 $\pm$ 44,47	12,14 $\pm$ 1,52	28,37 $\pm$ 1,72	84,25 $\pm$ 5,48	239,30 $\pm$ 12,13
E4	909,27 $\pm$ 78,69	910,44 $\pm$ 81,09	19,26 $\pm$ 0,58	26,69 $\pm$ 2,61	102,30 $\pm$ 14,08	261,87 $\pm$ 22,90
E5	939,19 $\pm$ 31,05	728,96 $\pm$ 45,53	28,26 $\pm$ 0,80	17,54 $\pm$ 1,17	87,42 $\pm$ 5,54	359,76 $\pm$ 3,30
E6	1005,82 $\pm$ 87,30	964,90 $\pm$ 31,30	27,66 $\pm$ 3,93	36,26 $\pm$ 1,40	112,29 $\pm$ 5,30	342,97 $\pm$ 35,21
Média	859,74 $\pm$ 144,02	888,69 $\pm$ 117,72	22,60 $\pm$ 5,35	28,47 $\pm$ 6,03	103,21 $\pm$ 15,25	304,08 $\pm$ 49,83

Fonte: autora.

Tabela 13 – Teor dos compostos não voláteis de cafés tradicionais

Amostra	Média dos compostos não voláteis $\pm$ desvio padrão (mg 100g <sup>-1</sup> de amostras de café)					
	Cafeína	Ác. clorogênico	Ác. gálico	5-HMF	Ác. 3,4-Hidroxibenzoico	Catequina
T1	506,76 $\pm$ 34,93	453,22 $\pm$ 15,16	6,11 $\pm$ 0,51	15,18 $\pm$ 4,06	47,32 $\pm$ 13,50	180,17 $\pm$ 20,23
T2	758,72 $\pm$ 90,47	644,67 $\pm$ 83,21	15,99 $\pm$ 5,05	18,20 $\pm$ 2,46	82,11 $\pm$ 12,30	264,36 $\pm$ 25,25
T3	642,54 $\pm$ 15,68	595,14 $\pm$ 35,32	12,18 $\pm$ 0,65	19,64 $\pm$ 1,24	70,77 $\pm$ 4,95	241,23 $\pm$ 8,43
T4	669,77 $\pm$ 11,05	569,92 $\pm$ 9,97	18,48 $\pm$ 0,66	15,84 $\pm$ 0,41	68,74 $\pm$ 1,68	268,81 $\pm$ 10,45
T5	539,97 $\pm$ 5,23	505,01 $\pm$ 37,45	10,95 $\pm$ 0,65	11,37 $\pm$ 0,86	64,78 $\pm$ 3,69	194,27 $\pm$ 9,54
T6	748,47 $\pm$ 41,93	544,15 $\pm$ 99,20	20,04 $\pm$ 1,98	15,19 $\pm$ 2,71	64,85 $\pm$ 11,06	262,51 $\pm$ 16,61
Média	634,70 $\pm$ 104,18	557,83 $\pm$ 77,87	13,68 $\pm$ 5,11	15,90 $\pm$ 3,32	66,43 $\pm$ 13,09	231,12 $\pm$ 42,50

Fonte: autora.

De acordo com as concentrações de cafeína foi possível observar que os cafés tradicionais tiveram normalmente menor quantidade de cafeína comparando dos especiais, como apresentado nas Tabelas 12 e 13, com valores médios de  $859,74 \pm 144,02$  e  $634,70 \pm 104,18$  mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés especiais e tradicionais, respectivamente. Ao realizar o teste t de Student a 95% de confiança, as amostras especiais e tradicionais apresentaram diferença estatisticamente.

Esses valores resultantes estão pouco abaixo daqueles encontrados por Kitzberger, Scholz e Benassi (2014) cuja variação de cafeína foi de 1038 a 1386 mg 100 g<sup>-1</sup> e por Duarte, Pereira e Farah (2010) que apresentaram variação de 990 a 1540 mg 100 g<sup>-1</sup>. Para ambos os trabalhos, os cafés utilizados foram de classificação tradicional e da espécie arábica, além de terem passado por diferentes tratamentos pós-colheita.

Por outro lado, ao analisar compostos não voláteis presentes em cafés brasileiros torrados e moídos, Alcantara, Dresch e Melchert (2021) obtiveram média de 3440 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés especiais e 4890 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés tradicionais em relação ao teor de cafeína. A diferença entre os valores encontrados na literatura pode ser influenciada pelos métodos de preparo, pelo tipo da moagem dos grãos, além da origem e variedade do café (Olechno *et al.*, 2021).

Para o ácido clorogênico, os cafés especiais obtiveram variação de  $728,96 \pm 45,53$  a  $1004,06 \pm 11,39$  mg 100 g<sup>-1</sup> (E5 e E1) resultando em média de  $888,69 \pm 117,72$  mg 100 g<sup>-1</sup>. No caso dos cafés tradicionais, a amplitude para esse composto foi de  $453,22 \pm 15,16$  até  $644,67 \pm 83,21$  mg 100 g<sup>-1</sup> (T1 e T2), sendo  $557,83 \pm 77,87$  a média atingida. Segundo a análise de teste t de Student com nível de confiança de 95%, observa-se que os cafés especiais e tradicionais apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

Comparando os valores obtidos para esse composto, os resultados foram pouco menores do que àqueles encontrados por Alcantara, Dresch e Melchert (2021), cuja variação foi de  $1502 \pm 5$  a  $2276 \pm 19$  mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés especiais e de  $559 \pm 24$  a  $1237$  mg 100 g<sup>-1</sup> para os cafés tradicionais. Da mesma maneira, ambas as categorias de café também exibiram diferença estatisticamente significativa, com a categoria especial apresentando quantidade maior de ácido clorogênico.

De maneira semelhante à cafeína, a amostra T1 também foi a amostra de categoria tradicional que apresentou menor quantidade de ácido gálico, com teor de  $6,11 \pm 0,51$  mg 100 g<sup>-1</sup>. O maior valor obtido para esse ácido ( $27,66 \pm 3,93$  mg 100 g<sup>-1</sup>) foi encontrado na amostra especial E6. A média das amostras especiais foi de  $22,60 \pm 5,35$  mg 100 g<sup>-1</sup> e a das



tradicionais foi de  $13,68 \pm 5,11$  mg 100 g<sup>-1</sup>. Os resultados do teste t de Student a 95% de confiança apontaram diferença estatística entre as duas classificações.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram convergência com os dados apresentados por Alkaltham e colaboradores (2020). Nesse estudo, ao investigar os efeitos de diferentes métodos de torra, os pesquisadores quantificaram a presença de ácido gálico em amostras de café verde, café torrado em micro-ondas e café torrado em forno. Os valores encontrados foram de 7,51 mg por 100 gramas para o café verde, 16,42 mg 100 g<sup>-1</sup> para o café torrado em micro-ondas e 20,17 mg 100 g<sup>-1</sup> para o café torrado em forno.

Em relação aos resultados encontrados para o composto 5-HMF, a média das amostras obtidas através das análises cromatográficas foi de  $28,47 \pm 6,03$  mg 100 g<sup>-1</sup> para os cafés especiais e  $15,90 \pm 3,32$  mg 100 g<sup>-1</sup> para os cafés tradicionais. Como ocorreu em compostos não voláteis avaliados anteriormente, a amostra especial E6 apresentou o teor mais elevado e o menor teor foi encontrado na amostra tradicional T5.

A faixa de variação do 5-HMF foi de  $11,99 \pm 0,34$  a  $51,53 \pm 4,75$  mg 100 g<sup>-1</sup> e de acordo com o teste de t de Student a 95% de confiança, os cafés especiais e tradicionais foram diferentes estatisticamente.

O teor de 5-HMF para amostras de cafés especiais foi menor do que aquele obtido por Alcantara, Dresch e Melchert (2021) cuja amplitude foi de aproximadamente 80 a 120 mg 100 g<sup>-1</sup> e não foram detectados teores de 5-HMF para as amostras tradicionais. Por outro lado, os valores resultantes estão dentro da faixa de variação obtida no estudo realizado por Vignoli e colaboradores (2014), em que os autores obtiveram como teor mais elevado 230 mg 100 g<sup>-1</sup> de 5-HMF ao avaliar os efeitos do processo de torrefação sob diferentes compostos bioativos do café arábica. As três amostras de cafés tradicionais avaliadas por Francisco e colaboradores (2022), obtiveram os teores de 72,31; 58,08 e 26,10 mg 100 g<sup>-1</sup> desse composto.

A variação da quantificação de 5-HMF na literatura pode ser explicada pelo grau da torra utilizada em cada amostra, uma vez que o 5-HMF é considerado marcador térmico, estando presente em menor quantidade no início desse processo (Vignoli *et al.*, 2014). Murkovic e Bornik (2007) observaram aumento de aproximadamente 160% na quantidade de 5-HMF após processo de torra com duração de 3 minutos a 240 °C.

Para o ácido 3,4-hidroxibenzoico, as amostras analisadas variaram de  $87,42 \pm 5,54$  a  $121,90 \pm 1,61$  mg 100 g<sup>-1</sup> de café torrado moído. Dentre as amostras do tipo especial, a E1 apresentou o maior teor para esse composto e a média dessa classificação foi de  $103,21 \pm 15,25$  mg 100 g<sup>-1</sup>. As amostras de cafés tradicionais obtiveram de média  $66,43 \pm 13,09$  mg 100 g<sup>-1</sup> e a amostra T1 apresentou o teor mais baixo do ácido 3,4-hidroxibenzoico.

Estatisticamente, ao aplicar o teste t de Student a 95% de confiança, essas duas classificações de café apresentaram diferença.

Esses valores se encontram abaixo daqueles encontrados por Alkaltham e colaboradores (2020), que ao analisarem os efeitos de diferentes métodos de torra obtiveram a quantificação de 463,13 mg 100 g<sup>-1</sup> de ácido 3,4-hidroxibenzoico para cafés verde, 599,45 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés torrados em micro-ondas e 617,05 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés torrados em forno.

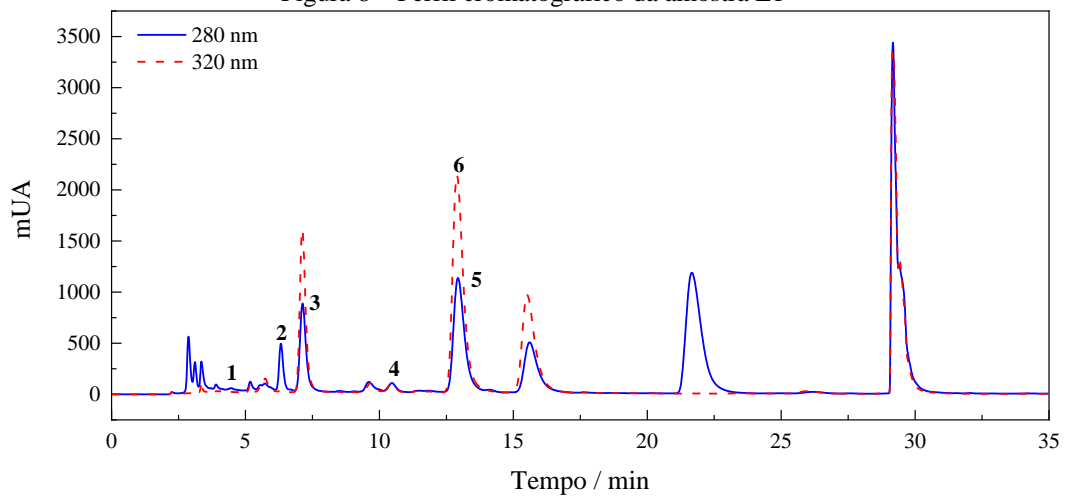
Para cafés provenientes do Brasil, pesquisa conduzida por Uslu (2022) observou variação nos níveis de ácido 3,4-hidroxibenzoico, oscilando entre 14,95 e 40,20 mg por 100 gramas de café. Similarmente, em cafés originados na Colômbia, essa substância apresentou faixa ainda mais ampla, variando de 13,41 a 60,59 mg 100 g<sup>-1</sup>. Essas variações foram observadas ao investigar as influências de diferentes métodos e tempos de extração em relação conteúdo de compostos fenólicos nos grãos de café e foram bem menores do que as obtidas no trabalho atual.

As análises para quantificação de catequina apontaram variação entre 180,17 ± 20,23 e 261,87 ± 22,90 mg 100 g<sup>-1</sup> de café torrado moído. Com médias de 304,08 ± 49,83 mg 100 g<sup>-1</sup> para os cafés especiais e 231,12 ± 42,50 mg 100 g<sup>-1</sup> para os cafés tradicionais. Sendo a amostra com valor mais elevado a especial E5 e a com valor mais baixo a tradicional T1. Ao aplicar o teste t de Student a 95% de confiança, foi verificado diferença estatística entre essas duas classificações.

Esses resultados foram superiores aos obtidos por Alkaltham e colaboradores (2020), cuja variação no teor de catequina foi de 21,34 a 72,56 mg 100 g<sup>-1</sup> e às médias de 66,0 ± 5,6 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés especiais e 25,0 ± 7,1 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafés tradicionais, ambos torrados e de origem brasileira obtidas por Simedru e Becze (2023). De maneira semelhante ao resultado obtido neste trabalho, os cafés de categoria especiais obtiveram maior teor de catequina do que os tradicionais.

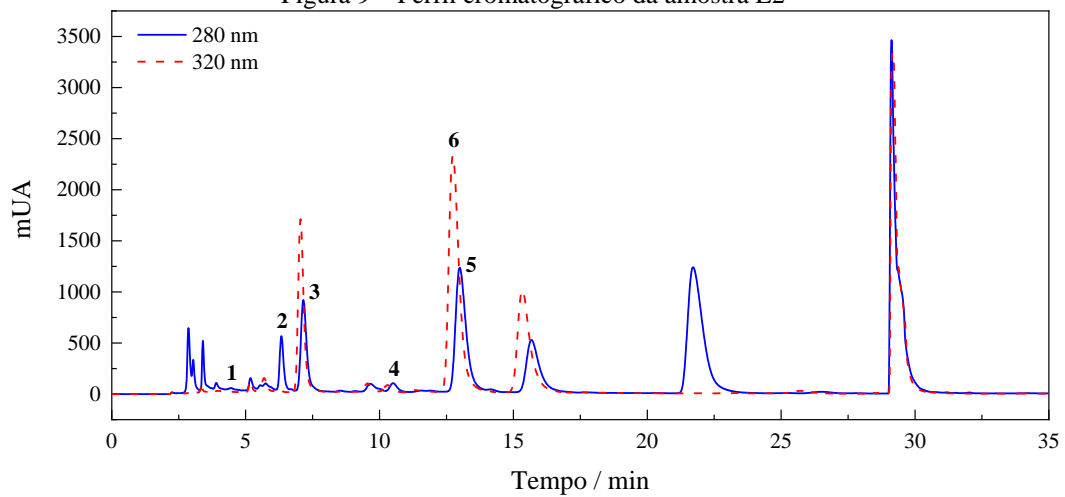
Entre os cafés especiais, a amostra E6 apresentou as maiores quantidades de cafeína e 5-hidroximetilfurfural, enquanto a amostra E5 teve o maior teor de ácido gálico e de catequina. Para o ácido 3,4-hidroxibenzoico, a amostra E1 mostrou a maior quantidade. Por outro lado, as amostras de café tradicionais, como a T1 e T5, geralmente apresentaram as menores quantidades desses compostos. Além disso, também foi possível a avaliação dos perfis cromatográficos como apresentado nas Figuras 8 a 19. Os compostos, ácido gálico, 5-HMF, ácido 3,4-hidroxibenzoico, catequina, cafeína e ácido clorogênico estão numerados de 1 a 6, respectivamente.

Figura 8 – Perfil cromatográfico da amostra E1



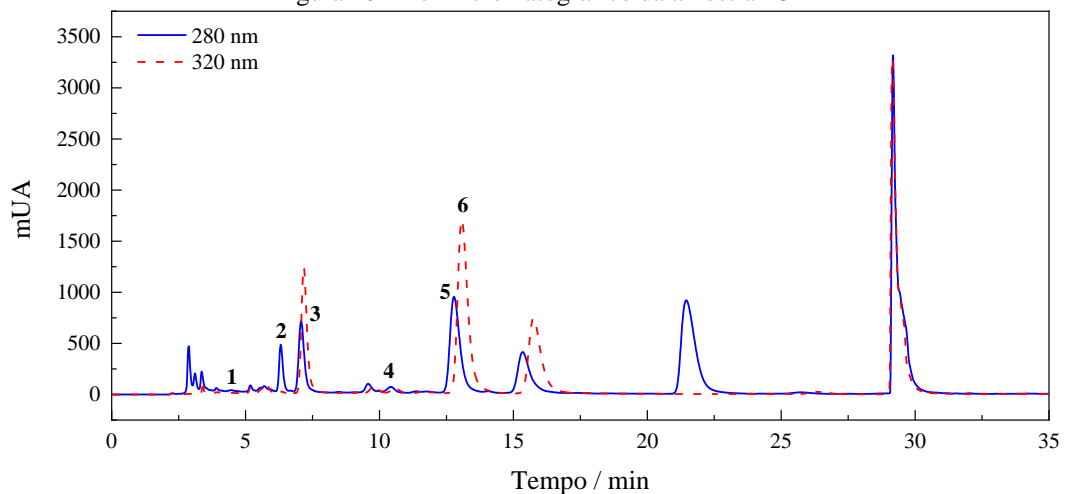
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 9 – Perfil cromatográfico da amostra E2



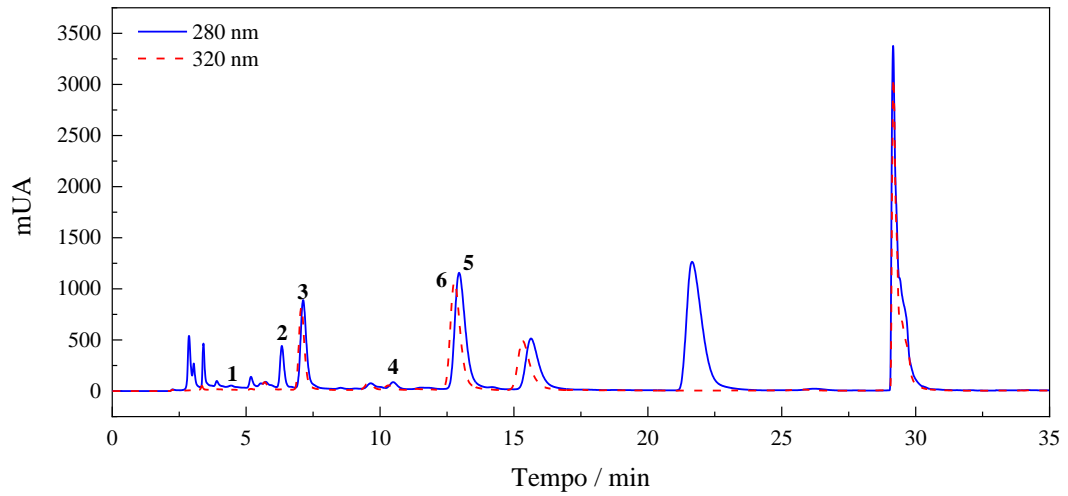
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 10 – Perfil cromatográfico da amostra E3



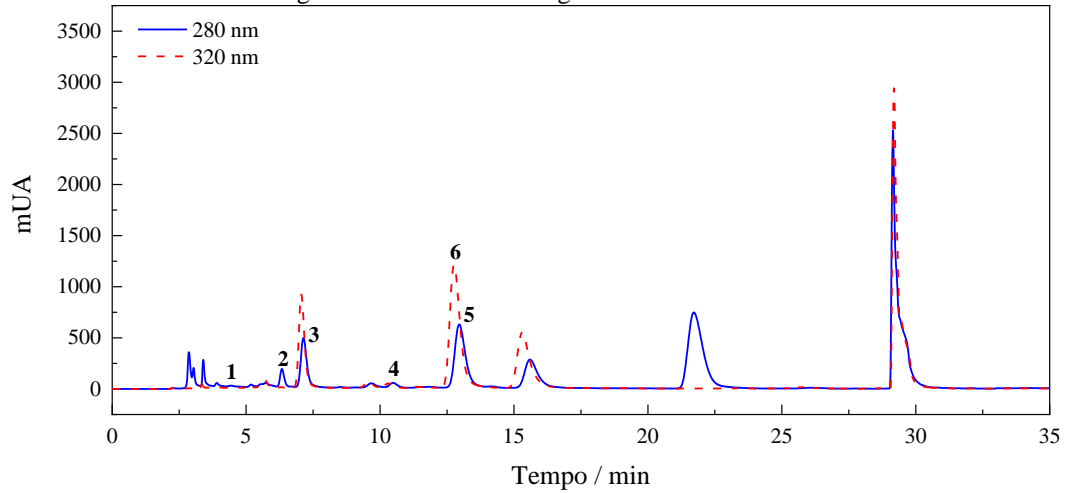
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 11 – Perfil cromatográfico da amostra E4



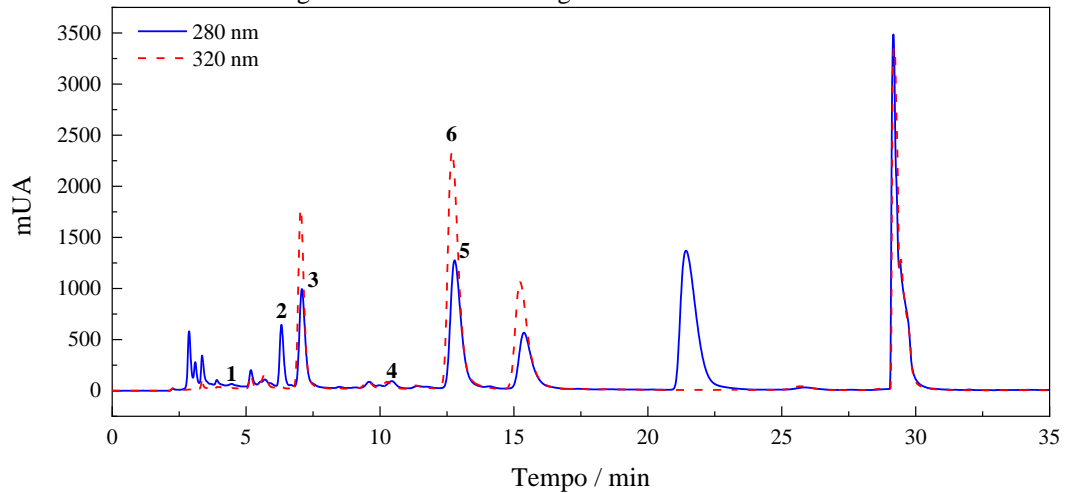
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 12 – Perfil cromatográfico da amostra E5



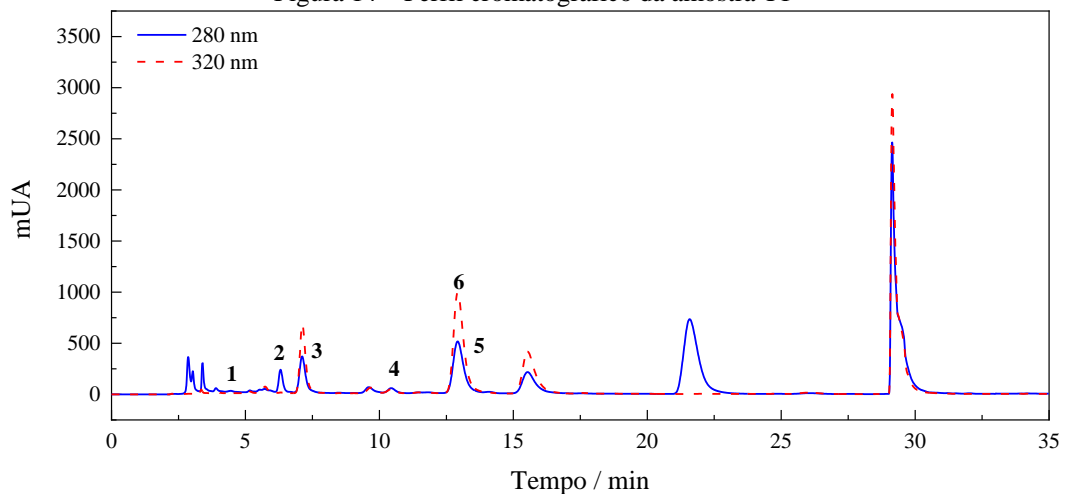
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 13 – Perfil cromatográfico da amostra E6



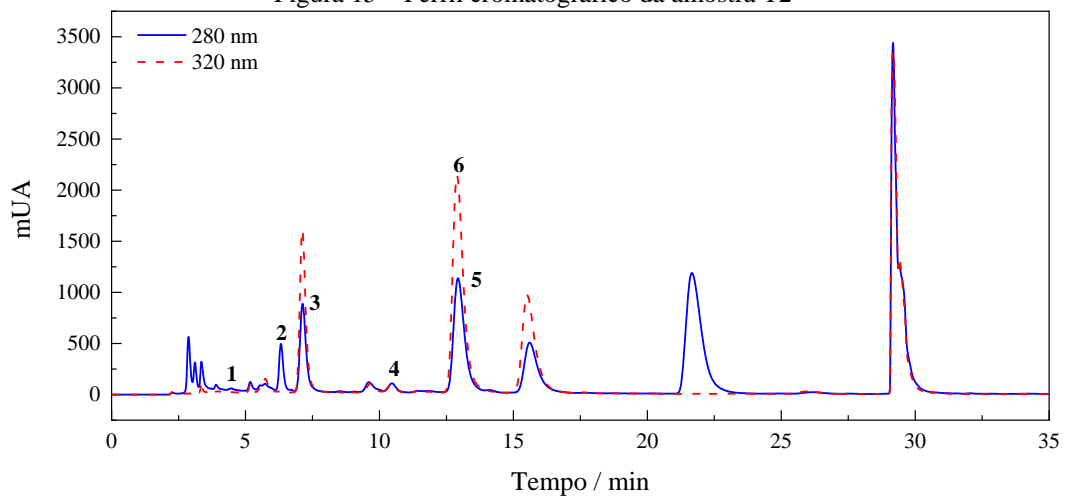
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 14 – Perfil cromatográfico da amostra T1



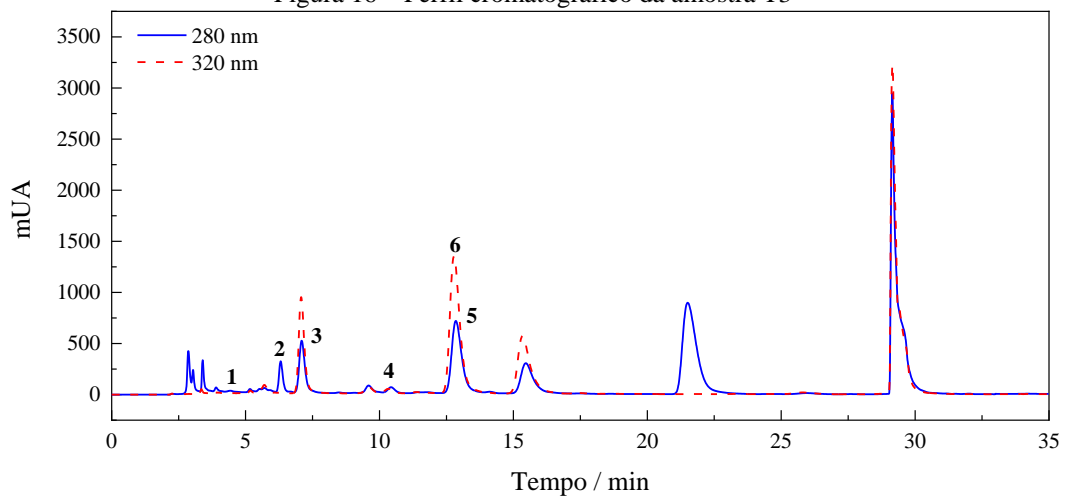
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 15 – Perfil cromatográfico da amostra T2



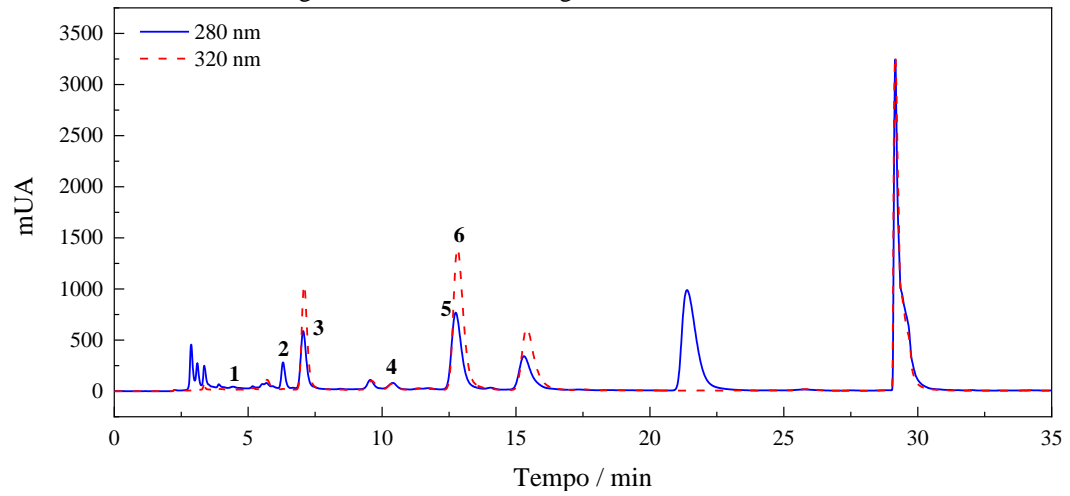
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 16 – Perfil cromatográfico da amostra T3



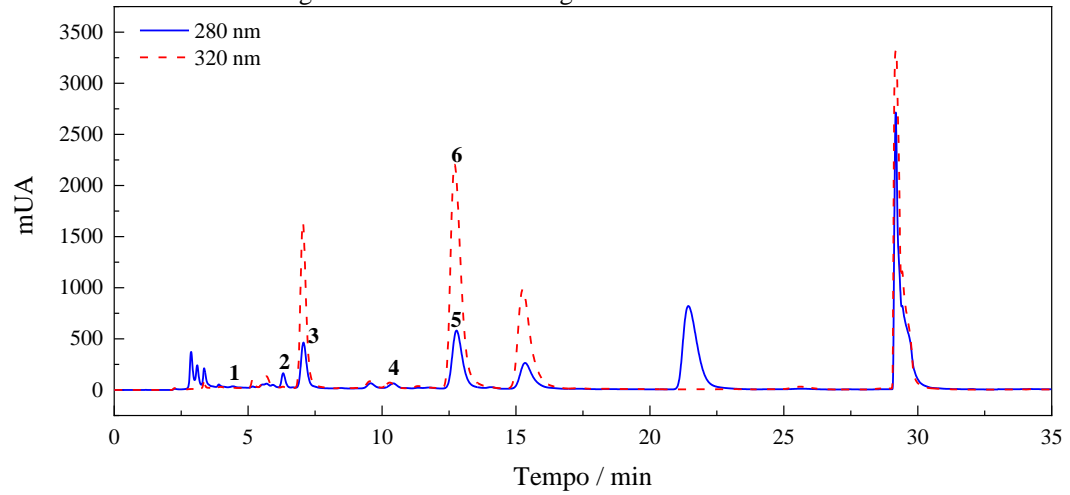
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzoico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 17 – Perfil cromatográfico da amostra T4



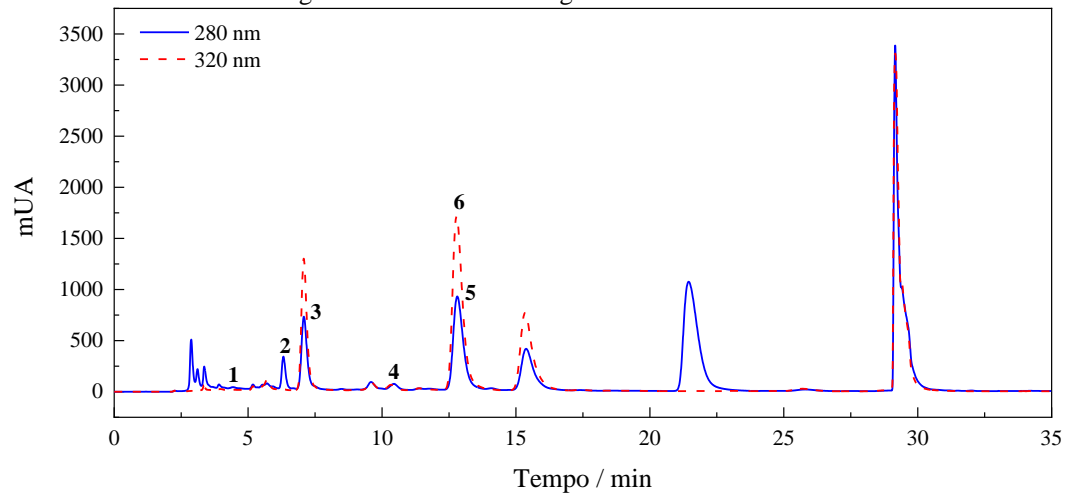
Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 18 – Perfil cromatográfico da amostra T5



Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

Figura 19 – Perfil cromatográfico da amostra T6



Fonte: autora. \*1: ácido gálico, 2: 5-HMF, 3: ácido 3,4-hidroxibenzóico, 4: catequina, 5: cafeína e 6: ácido clorogênico.

A Tabela 14 a seguir apresenta os tempos de retenção em minutos para os padrões analíticos de cada composto não volátil avaliado.

Tabela 14 – Tempo de retenção dos padrões analíticos dos compostos não voláteis

<b>Compostos</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Ác. gálico	4,2
5-HMF	6,2
Ác. 3,4-Hidroxibenzóico	7,1
Catequina	10,6
Cafeína	21,6
Ácido clorogênico	12,6

Fonte: autora.

### 4.3 Compostos voláteis

Na Tabela 15, encontram-se as equações da reta, os coeficientes de correlação, além dos LODs e LOQs para cada composto volátil analisado. Através da análise cromatográfica, foram identificados e quantificados os seguintes compostos voláteis nas amostras de cafés tradicionais e especiais: acetaldeído, dimetilsulfeto (DMS), acetona, metanol, etanol, diacetil e álcool iso-amílico e etanol/metanol. Esses resultados são apresentados nas Tabelas 16 e 17, incluindo as concentrações expressas em  $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  de amostras de café.

Tabela 15 – Curvas analíticas dos compostos voláteis

<b>Compostos</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>LOQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOD (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Acetaldeído	0,25 – 39,99	A = -0,56 + 89,52 C	0,999	0,25	0,07
DMS	0,005 – 5,001	A = 12,03 + 535,61 C	0,999	0,005	0,001
Acetona	0,25 – 40	A = -2,07 + 83,04 C	0,999	0,25	0,08
Metanol	5 – 900	A = -0,95 + 3,82 C	0,997	5,00	2,63
Etanol	0,5 – 99,98	A = 1,82 + 16,39 C	0,999	0,50	0,10
	99,98 – 750	A = 1241,24 + 6,93 C	0,992	99,98	0,10
Diacetil	0,5 – 20	A = -7,76 + 26,12 C	0,978	0,50	0,26
Isoamílico	0,01 – 0,5	A = 0,58 + 62,39 C	0,999	0,01	0,0089
	0,5 – 2,5	A = 0,27 + 63,82 C	0,999	0,10	0,0089
2-Metilpirazina	1,99 – 100,1	A = -4,77 + 9,17 C	0,999	1,99	0,18

Fonte: autora.

Tabela 16 – Teor dos compostos voláteis de cafés especiais

Amostra	Média dos compostos voláteis $\pm$ desvio padrão ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ de amostras de café)								
	Acetaldeído	DMS	Acetona	Metanol	Etanol	Etanol/ Metanol	Diacetil	Iso-amílico	2- Metilpirazina
E1	0,04 $\pm$ 0,00	ND	0,21 $\pm$ 0,01	5,16 $\pm$ 4,10	3,92 $\pm$ 1,04	1,42 $\pm$ 0,02	108,28 $\pm$ 8,44	7,28 $\pm$ 0,11	2,56 $\pm$ 0,29
E2	0,04 $\pm$ 0,00	ND	0,20 $\pm$ 0,02	8,00 $\pm$ 0,99	0,93 $\pm$ 0,03	0,11 $\pm$ 0,02	91,83 $\pm$ 2,29	6,63 $\pm$ 0,71	2,67 $\pm$ 0,09
E3	0,18 $\pm$ 0,04	3,24 $\pm$ 0,18	0,20 $\pm$ 0,05	17,02 $\pm$ 0,75	0,87 $\pm$ 0,05	0,07 $\pm$ 0,03	97,23 $\pm$ 7,48	7,49 $\pm$ 0,63	2,41 $\pm$ 0,30
E4	0,14 $\pm$ 0,09	3,02 $\pm$ 0,07	0,17 $\pm$ 0,02	18,18 $\pm$ 0,37	3,18 $\pm$ 0,06	0,21 $\pm$ 0,06	82,14 $\pm$ 13,35	13,45 $\pm$ 1,00	3,14 $\pm$ 0,06
E5	0,19 $\pm$ 0,02	ND	0,24 $\pm$ 0,02	2,17 $\pm$ 0,73	0,44 $\pm$ 0,12	0,15 $\pm$ 0,03	81,31 $\pm$ 14,05	6,11 $\pm$ 0,51	2,57 $\pm$ 0,18
E6	0,29 $\pm$ 0,15	3,34 $\pm$ 1,49	0,29 $\pm$ 0,01	10,99 $\pm$ 1,26	28,52 $\pm$ 0,45	2,61 $\pm$ 0,26	102,88 $\pm$ 15,43	8,91 $\pm$ 0,51	2,75 $\pm$ 0,29
Média	0,15 $\pm$ 0,09	3,20 $\pm$ 0,16	0,22 $\pm$ 0,04	10,34 $\pm$ 6,28	6,31 $\pm$ 10,97	0,76 $\pm$ 1,04	93,94 $\pm$ 10,95	8,31 $\pm$ 2,69	2,68 $\pm$ 0,28

Fonte: autora.

Tabela 17 – Teor dos compostos voláteis de cafés tradicionais

Amostra	Média dos compostos voláteis $\pm$ desvio padrão ( $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ de amostras de café)								
	Acetaldeído	DMS	Acetona	Metanol	Etanol	Etanol/ Metanol	Diacetil	Iso-amílico	2- Metilpirazina
T1	0,14 $\pm$ 0,02	ND	0,18 $\pm$ 0,02	14,81 $\pm$ 1,19	1,10 $\pm$ 0,09	0,07 $\pm$ 0,00	37,01 $\pm$ 3,29	8,60 $\pm$ 0,72	2,80 $\pm$ 0,07
T2	0,15 $\pm$ 0,01	ND	0,19 $\pm$ 0,01	10,49 $\pm$ 0,45	1,00 $\pm$ 0,04	0,10 $\pm$ 0,00	57,81 $\pm$ 2,49	6,98 $\pm$ 0,94	2,98 $\pm$ 0,16
T3	0,16 $\pm$ 0,03	ND	0,19 $\pm$ 0,04	10,85 $\pm$ 0,95	1,00 $\pm$ 0,07	0,09 $\pm$ 0,00	51,60 $\pm$ 6,41	6,93 $\pm$ 0,94	2,68 $\pm$ 0,23
T4	0,13 $\pm$ 0,01	ND	0,17 $\pm$ 0,01	9,18 $\pm$ 0,63	1,00 $\pm$ 0,06	0,11 $\pm$ 0,00	43,80 $\pm$ 0,73	7,29 $\pm$ 0,30	2,51 $\pm$ 0,10
T5	0,12 $\pm$ 0,01	ND	0,17 $\pm$ 0,01	7,83 $\pm$ 1,20	0,91 $\pm$ 0,00	0,11 $\pm$ 0,00	44,18 $\pm$ 5,11	7,51 $\pm$ 0,45	2,41 $\pm$ 0,13
T6	0,16 $\pm$ 0,01	ND	0,24 $\pm$ 0,01	8,03 $\pm$ 0,13	1,09 $\pm$ 0,02	0,14 $\pm$ 0,00	64,14 $\pm$ 4,69	7,41 $\pm$ 0,20	3,38 $\pm$ 0,19
Média	0,14 $\pm$ 0,02	ND	0,19 $\pm$ 0,02	10,20 $\pm$ 2,57	1,02 $\pm$ 0,07	0,10 $\pm$ 0,02	49,76 $\pm$ 10,04	7,45 $\pm$ 0,61	2,79 $\pm$ 0,35

Fonte: autora.



O resultado do teste t de Student com nível de confiança de 95% indicou que não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias do teor de acetaldeído presente em amostras de cafés especiais e tradicionais. No primeiro grupo, a variação encontrada foi de  $0,04 \pm 0,00$  a  $0,29 \pm 0,15$   $\mu\text{g}$  por 100 g de café, enquanto no segundo grupo a variação foi de  $0,12 \pm 0,01$  a  $0,16 \pm 0,03$   $\mu\text{g}$  por 100 g de café.

Esses valores são inferiores aos obtidos por Kalschne e colaboradores (2017) que ao avaliar a influência de tratamento a vapor para melhorar o perfil dos compostos voláteis de cafés robusta torrados com a presença de defeitos obtiveram variação de 32,74 a 57,59  $\mu\text{g}$  100  $\text{g}^{-1}$  no teor de acetaldeído. As discrepâncias nos resultados em relação à literatura podem estar associadas à qualidade dos grãos de café. O acetaldeído pode ser visto como indicador de qualidade, sendo encontrado em menores concentrações em bebidas de café de qualidade superior, além de ter odor identificado como pungente e pútrido (Rodriguez, Frank, Yamamoto, 1969; Bassoli, 2006).

Por outro lado, ao comparar cafés verdes especiais e tradicionais, (Gomes, Bortoleto e Melchert, 2023) obtiveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras, com variações de  $3,66 \pm 0,25$  a  $37,68 \pm 1,90$   $\mu\text{g}$  100  $\text{g}^{-1}$  para cafés verdes especiais e de  $1,27 \pm 0,30$  a  $11,73 \pm 1,05$   $\mu\text{g}$  100  $\text{g}^{-1}$  para cafés verdes tradicionais, com o acetaldeído presente em maior quantidade em algumas amostras de cafés especiais. Apesar de contraditório em relação ao trabalho de Rodriguez, Frank e Yamamoto (1969), essa diferença no teor de acetaldeído pode ser justificada por características de clima, altitude e processo de extração (Bertrand *et al.*, 2012; Bunzel, Schendel, 2017).

O dimetilsulfeto (DMS) foi detectado somente nas amostras especiais E1, E2 e E5 com concentrações de  $3,24 \pm 0,18$ ;  $3,02 \pm 0,07$  e  $3,34 \pm 1,49$   $\mu\text{g}$  por 100 g, respectivamente.

Desta forma, foi possível comparar os resultados obtidos com o trabalho de Amstalden e colaboradores (2001), o qual também não foi detectada a presença do composto dimetilsulfeto nas três marcas comerciais de cafés torrados e moídos. Enquanto no trabalho de Baggenstoss e colaboradores (2010) obtiveram variação de 13,0 até 140,0  $\mu\text{g}$  por 100 g de matéria seca para o teor de dimetilsulfeto ao avaliar a influência de diferentes métodos de moagem e temperaturas de água sobre os compostos voláteis presentes no café torrado.

Não foi possível observar diferenças significativas entre as médias das amostras de cafés especiais e as das tradicionais nos teores de acetona com nível de confiança de 95%. No caso dos cafés especiais, a amplitude da variação para a acetona foi de  $0,17 \pm 0,02$  a  $0,29 \pm 0,01$   $\mu\text{g}$  100  $\text{g}^{-1}$ , com média de  $0,22 \pm 0,04$   $\mu\text{g}$  100  $\text{g}^{-1}$ . No caso dos cafés tradicionais, os

níveis de acetona variaram de  $0,17 \pm 0,01$  a  $0,24 \pm 0,01 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , resultando em média de  $0,19 \pm 0,02 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ .

Apesar de avaliarem os compostos voláteis em cafés verdes, Gomes, Bortoleto e Melchert (2023) também não obtiveram valores estatisticamente significativos na diferenciação de cafés especiais e tradicionais baseados na quantificação de acetona. A variação obtida foi de  $1,52 \pm 0,15$  a  $60,54 \pm 9,65 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  nas amostras de cafés especiais e de  $6,08 \pm 1,68$  a  $35,07 \pm 1,42 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  nas tradicionais. Esses valores são superiores aos obtidos no presente trabalho, em que foi avaliado o teor de acetona nos cafés torrados.

A variação nos níveis de acetona pode estar relacionada ao método de extração utilizado durante a preparação da bebida. Como exemplo, no estudo conduzido por Chavez, Mendoza e Caetano (2022) onde foram testados cinco métodos de infusão diferentes. A presença deste composto volátil foi detectada apenas na bebida preparada através da prensa francesa. Isso sugere que o método de extração pode desempenhar papel de destaque na composição química do café, incluindo a presença ou ausência de certos compostos voláteis, como a acetona. Ademais, a quantificação desse composto também pode sofrer influência do tipo de processamento dos grãos (por via úmida ou seca), além de estar associado a condições climáticas mais amenas (Flament, 2001; Bertrand *et al.*, 2012).

Os compostos metanol e etanol são os álcoois identificados com maior frequência na fração volátil dos cafés torrados (Moreira, Trugo, de Maria, 2000). Para o metanol, as amostras especiais variaram de  $2,17 \pm 0,73$  a  $18,18 \pm 0,37 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , enquanto as amostras tradicionais tiveram variação de  $7,83 \pm 1,20$  a  $14,81 \pm 1,19 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Ao comparar com a literatura, esses valores foram inferiores aos obtidos por Rhoades (1960), cuja média de metanol foi de  $83,0 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  em bebidas preparadas com grãos de cafés frescos.

No caso do etanol, os cafés tradicionais tiveram amplitude de  $0,87 \pm 0,05$  a  $28,52 \pm 0,45 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  e não seguem distribuição normal de acordo com o teste de Shapiro-Wilk. O etanol teve variação pequena de amplitude nos cafés tradicionais, sendo observadas amostras com teor de  $0,91 \pm 0,00$  até  $1,10 \pm 0,09 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Ademais, esse composto teve quantificação mais aproximada com aquela obtida por Rhoades (1960), em que as médias resultantes foram entre 2,2 e  $3,2 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . A variação desse composto pode se relacionar com o processamento dos grãos de café, estando presente em maior quantidade no processamento por via úmida (Cardoso *et al.*, 2021).

Os resultados obtidos no presente trabalho para ambos compostos também não apresentaram diferenças estatísticas em comparação entre os grupos de cafés especiais e

tradicionais de acordo com o teste de Mann-Whitney e com o teste t de Student ao nível de confiança de 95%.

O diacetil foi o único dos compostos voláteis avaliados que apresentou diferença significativa entre as duas classificações de café de acordo com o teste t de Student a 95% de confiança. Como apresentado nas Tabelas 13 e 14, foram encontrados valores médios de  $93,94 \pm 10,95 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  e  $49,76 \pm 10,04 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  para cafés especiais e tradicionais, respectivamente. Esses resultados apontam para a possibilidade da utilização desse composto volátil como forma de contribuir na diferenciação de cafés especiais e tradicionais. De maneira contrária, Toci e Farah (2013) identificaram maior quantidade desse composto em cafés preparados com grãos defeituosos, visto que a presença desse composto é geralmente indesejada também em outros tipos de alimentos, como a cerveja (Costa, 2019).

Entretanto, esses valores foram inferiores aos obtidos no trabalho desenvolvido por Procida e colaboradores (2020) cuja concentração de diacetil variou e 195,9 até 881,8  $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  em cafés torrados das espécies robusta e arábica oriundos de diversas regiões geográficas. O teor de diacetil pode ser influenciado pelo processo de torra do grão de café. Hyong *et al.* (2021) observou que a concentração desse composto aumentava significativamente à medida que a temperatura e o tempo da torra também aumentavam. A quantificação do diacetil também pode sofrer influência do método de preparação da bebida (Parenti *et al.*, 2014)

As amostras de cafés especiais apresentaram faixa de variação de  $6,11 \pm 0,51$  a  $13,45 \pm 1,00 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  para o teor de álcool isoamílico e média resultante de  $8,31 \pm 2,69 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , enquanto a variação obtida para as amostras de cafés tradicionais foi de  $6,93 \pm 0,94$  a  $8,60 \pm 0,72 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , com média de  $7,45 \pm 0,61 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Apesar da média das amostras especiais ter valor mais elevado, não houve diferença significativa entre essas duas classificações ao aplicar o teste t de Student a 95% de confiança.

O álcool isomílico está relacionado com o processamento do café, especialmente por via úmida. A presença está ligada às reações metabólicas de microrganismos durante o processo, sendo encontrado em maior quantidade em cafés verdes (Elhalis *et al.*, 2021). Porém, os resultados obtidos neste trabalho para cafés torrados foram relativamente próximos àqueles obtidos por Gomes, Bortoleto e Melchert (2023) para cafés verdes, cuja variação das amostras especiais foi de  $2,57 \pm 0,48$  a  $7,67 \pm 0,5 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  e  $0,33$  a  $16,89 \pm 2,28 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$  das amostras tradicionais.

No grupo de cafés especiais, as concentrações de 2-metilpirazina foram de  $2,41 \pm 0,30$  a  $3,14 \pm 0,06 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , resultando em média de  $2,68 \pm 0,28 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Enquanto, no grupo dos cafés tradicionais, a variação foi de  $2,41 \pm 0,13$  a  $3,38 \pm 0,19 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ , com média de

$2,79 \pm 0,35 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ . Ao realizar o teste t de Student com nível de confiança de 95% para comparar as médias entre os dois grupos de amostras, constatou-se que não houve diferença significativa nos teores de 2-metilpirazina entre os cafés especiais e tradicionais.

A partir da comparação dos resultados obtidos neste estudo com dados encontrados na literatura, observou-se que os valores de 2-metilpirazina estavam significativamente mais baixos em relação aos apresentados por Wang *et al.* (2021). Nesse estudo, a faixa de variação para esse composto situa-se entre 20,41 e 34,18  $\mu\text{g/g}$ , quando avaliada a composição química de grãos de café torrados provenientes de 12 cultivares diferentes.

De forma semelhante, os resultados para a 2-metilpirazina mostraram-se consideravelmente inferiores aos obtidos por Cheong e colaboradores (2013), que avaliou cafés da espécie arábica originários de diversas regiões geográficas. Dessa forma, a discrepância nos teores de 2-metilpirazina pode estar relacionada à origem geográfica dos grãos de café, conforme evidenciado no trabalho de Toledo *et al.* (2017). No estudo mencionado, a utilização da 2-metilpirazina como marcador de origem geográfica permitiu alcançar aproximadamente 90,9% de classificações corretas, ressaltando a importância do contexto geográfico na composição química e nas características sensoriais dos cafés analisados.

Embora não tenham sido encontradas diferenças estatísticas em relação à quantificação da maioria dos compostos voláteis analisados neste estudo entre as amostras tradicionais e especiais. Foi possível observar que a amostra de café especial E6 obteve maior quantidade de acetaldeído, dimetilsulfeto (DMS), acetona, etanol e etanol/metanol que as outras amostras analisadas nesse trabalho.

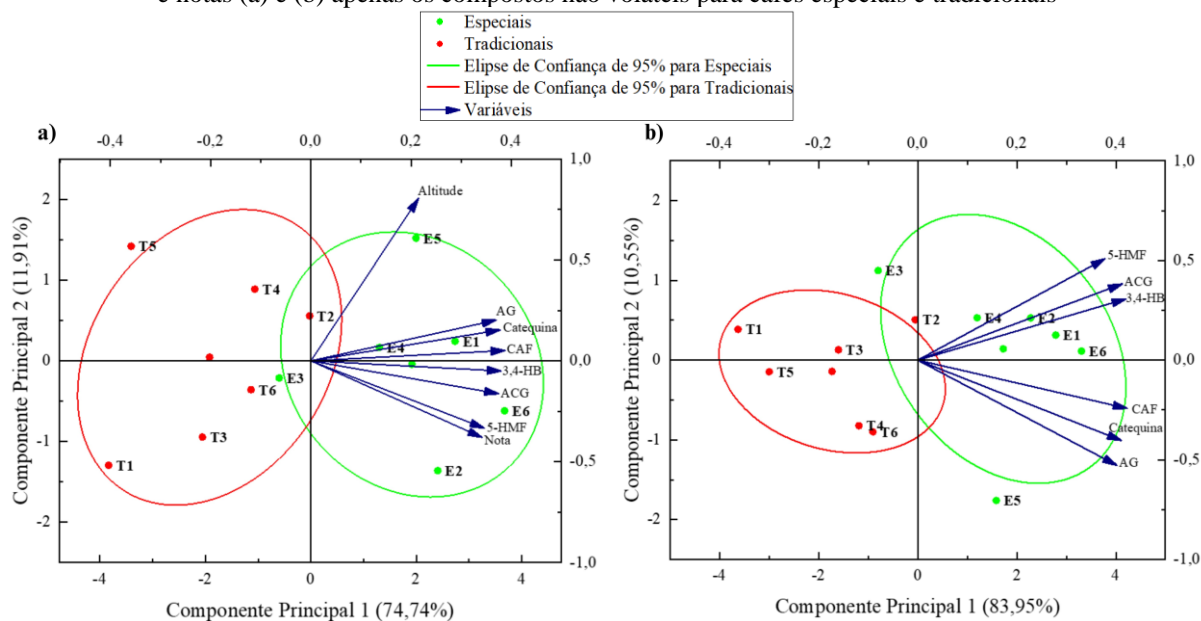
#### **4.4 Análise de componentes principais (PCA)**

Com o objetivo de avaliar a diferenciação entre cafés classificados como especiais e tradicionais, empregou-se análise de componentes principais (PCA), utilizando o software OriginPro 2023b (*Learning Edition*).

Diferentes variáveis foram utilizadas, compostos não voláteis: cafeína (CAF), ácido clorogênico (ACG), ácido gálico (EGA), 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF), ácido 3,4-hidroxibenzoico (3,4-HB) e catequina; e compostos voláteis: acetaldeído (AcH), acetona, metanol (MeOH), etanol (EtOH), relação etanol/metanol, diacetil, álcool iso-amílico e 2-metilpirazina(2-MeP). Ademais, também foram consideradas a altitude e as notas obtidas a partir da prova da xícara.

A Figura 20 exibe o gráfico resultante da análise de componentes principais abrangendo as variáveis dos compostos não voláteis, assim como a altitude e as notas.

Figura 20 – *Biplot* das duas primeiras componentes principais com variáveis de compostos não voláteis, altitude e notas (a) e (b) apenas os compostos não voláteis para cafés especiais e tradicionais



Fonte: autora.

Ao analisar os gráficos obtidos da Figura 20, houve a formação de dois grupos distintos entre cafés especiais e tradicionais, a partir dos compostos não voláteis, altitudes e notas (Figura 20a) e quando houve a plotagem somente dos compostos não voláteis (Figura 20b). com exceções das amostras E3 e T2.

A amostra de café E3 destoou entre as amostras especiais, ficando na parte negativa do eixo x. O comportamento dessa amostra na PCA pode ser explicado pelo fato de apresentar menor quantidade de cafeína, ácido gálico, ácido 3,4-hidroxibenzóico e catequina, além da menor nota entre os cafés especiais. Ademais, a amostra E3 apresenta a segunda menor altitude (além da E6) e o segundo menor teor de ácido clorogênico e 5-HMF.

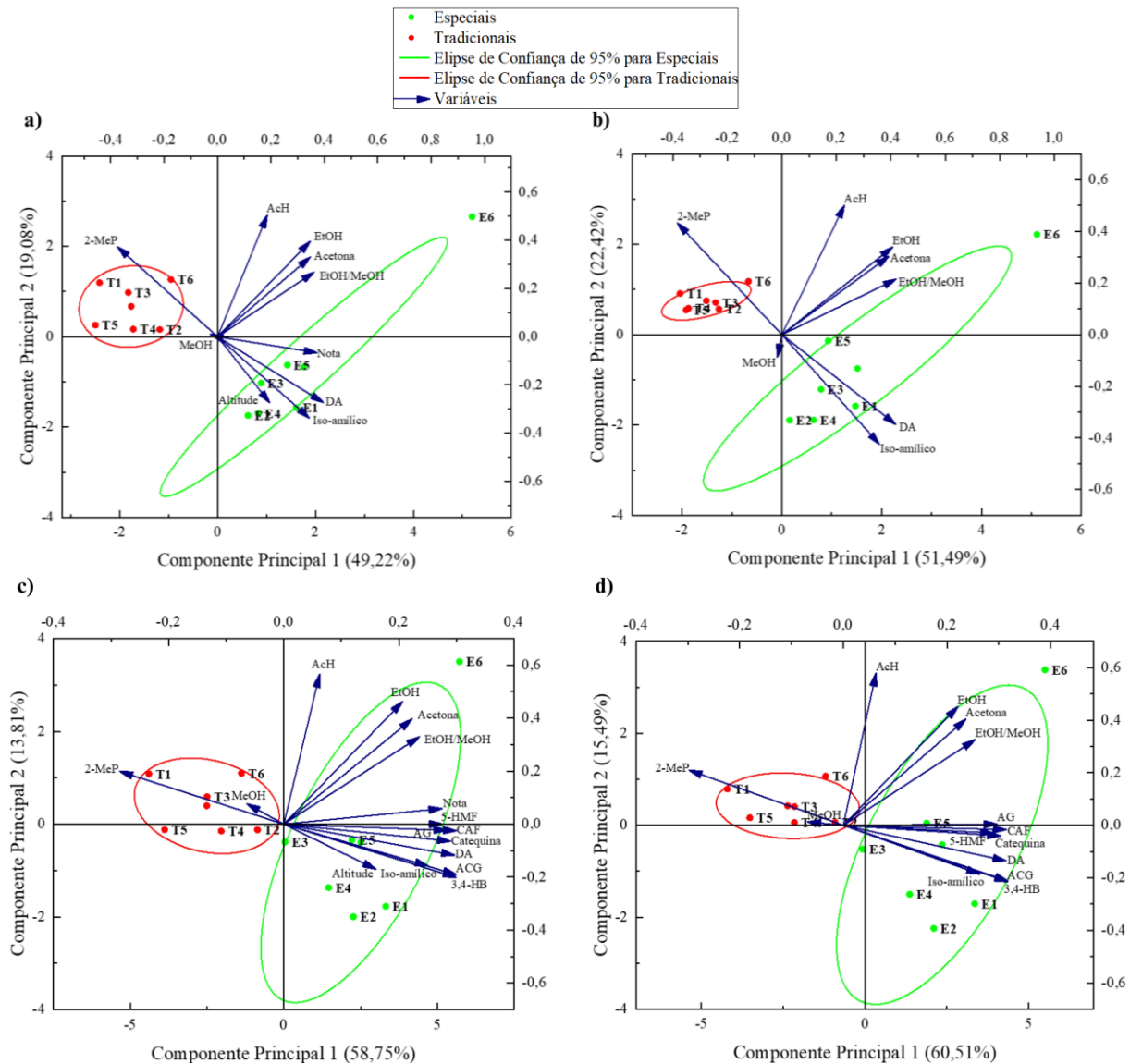
Com o objetivo de realizar avaliação mais abrangente, foram conduzidas análises adicionais de componentes principais para investigar o impacto dos compostos voláteis, considerando não apenas a altitude, mas também as notas obtidas por meio da prova da xícara. Além disso, buscou-se examinar a relação desses compostos voláteis com os compostos não voláteis. Os *loadings* para cada variável nas duas primeiras componentes principais estão dispostos na Tabela 18 e os resultados dessas análises estão representados na Figura 21.

Tabela 18 – *Loadings* para cada variável nas duas primeiras componentes principais

<b>Variável</b>	<b>PC1</b>	<b>PC2</b>
Acetaldeído	0,06	0,57
Acetona	0,22	0,40
Metanol	-0,06	0,08
Etanol	0,21	0,46
Etanol/Metanol	0,24	0,33
Diacetil	0,30	-0,12
Iso-amílico	0,25	-0,16
2-Metilpirazina	-0,29	0,20
Cafeína	0,30	-0,02
Ác. clorogênico	0,30	-0,19
Ác. gálico	0,28	-0,02
5-HMF	0,28	0,00
Ác. 3,4-Hidroxibenzoico	0,30	-0,20
Catequina	0,29	-0,06
Altitude	0,16	-0,17
Nota	0,27	0,06

Fonte: autora.

Figura 21 – *Biplot* das duas primeiras componentes principais com variáveis de compostos voláteis, altitude e notas (a); (b) compostos voláteis sem altitude e notas; (c) todas as variáveis avaliadas e (d) todas as variáveis sem altitude e notas para cafés especiais e tradicionais



Fonte: autora

Ao analisar os gráficos gerados dispostos na Figura 21, foi possível observar a identificação de dois agrupamentos distintos, um composto por amostras de cafés especiais (em verde) e outro por amostras de cafés tradicionais (em vermelho), sem exceções de amostras.

Essa separação torna-se mais visível ao longo da primeira componente principal (PC1), a qual desempenhou papel fundamental na diferenciação entre as duas categorias de

café. O melhor agrupamento ocorreu sem a inclusão da altitude e das notas obtidas da prova da xícara com a PC1 alcançando as porcentagens de 51,49 (Figura 21b) e 60,51% (Figura 21d).

Adicionalmente, destaca-se que o composto volátil 2-metilpirazina desempenhou papel notável nas amostras de cafés categorizados como tradicionais. Estes resultados ressaltam a significativa influência desse composto na diferenciação desses cafés, podendo estar associada ao método de processamento do café. É relevante observar que, embora a literatura indique presença mais pronunciada desse composto na via úmida, geralmente relacionada a cafés especiais, nessa dissertação, demonstrou relevância mesmo em cafés tradicionais (Cardoso *et al.*, 2021).

Ao avaliar a Figura 21 foi possível perceber que há influência dos compostos diacetil e álcool isoamílico nas amostras de cafés especiais. Entretanto, vale ressaltar que, de acordo com a literatura, o diacetil é geralmente considerado composto indesejado em alimentos (Toci e Farah, 2013; Costa, 2019). Por outro lado, a presença do álcool isoamílico está em conformidade com a literatura, uma vez que é associada ao processamento por via úmida, método comumente utilizado na produção de cafés especiais (Elhalis *et al.*, 2021).





## 6 CONCLUSÃO

A análise cromatográfica dos compostos não voláteis proporcionou aprofundamento no entendimento das características distintivas entre os cafés especiais e tradicionais. Esta abordagem revelou diferenças significativas na quantificação de todos os compostos não voláteis avaliados, cafeína, ácido clorogênico, ácido gálico, 5-hidroxiacetilfurfural, ácido 3,4-hidroxibenzoico e catequina. Esses resultados ressaltam a complexidade química dessas amostras e a importância de examinar uma variedade de compostos não voláteis para compreensão abrangente do perfil químico e da relação com a parte sensorial do café.

No que diz respeito aos compostos voláteis, o DMS foi identificado apenas nas amostras especiais (E1, E2 e E5), não sendo encontrado nas classificações de café tradicional. Em contrapartida, o diacetil destacou-se como o único composto volátil avaliado que apresentou diferença estatisticamente significativa entre as duas categorias de café, de acordo com o teste t de Student a 95%. Esses resultados sugerem que o diacetil corresponde a um componente relevante na diferenciação entre cafés especiais e tradicionais.

A avaliação PCAs mostrou-se de extrema relevância para a diferenciação entre os cafés classificados como especiais e tradicionais. Ao abordar os compostos não voláteis, incluindo ou não as notas sensoriais e a altitude, a PCA não foi capaz de separá-los em dois grupos distintos. No entanto, essa distinção tornou-se possível quando os compostos voláteis foram analisados isoladamente em uma PCA, assim como na PCA que englobou todas as variáveis consideradas neste estudo. Em ambos os casos também foram analisados com e sem as notas sensoriais e a altitude, mas os melhores resultados foram encontrados quando esses parâmetros não estavam presentes. O composto volátil 2-metilpirazina se destacou nas amostras de cafés categorizados como tradicionais.

A combinação das análises químicas com as ferramentas estatísticas desempenhou papel de destaque na exploração da composição química das espécies voláteis e não voláteis presentes nos cafés. Essa abordagem permitiu a correlação da composição química com a classificação da bebida, bem como a identificação de agrupamentos por similaridade entre os cafés especiais e tradicionais.

## REFERÊNCIAS

- ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. **Qualidade e Pureza**. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/certificacoes/qualidade/>>. Acesso em: 19 nov. 2023.
- ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da Indústria de Café**. Disponível em: <<https://estatisticas.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2022/>>. Acesso em: 19 out. 2023.
- AICC – Associação Industrial e Comercial do Café. **Origem**. Disponível em: <<http://aicc.pt/origem/>>. Acesso em: 19 out. 2023.
- ALCANTARA, G. M. R. N.; DRESCH, D.; MELCHERT, W. R. Use of non-volatile compounds for the classification of specialty and traditional Brazilian coffees using principal component analysis. **Food Chemistry**, v. 360, p. 1–6, 2021.
- ALKALTHAM, M. S. *et al.* Effect of microwave and oven roasting methods on total phenol, antioxidant activity, phenolic compounds, and fatty acid compositions of coffee beans. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 11, p. 1–9, 2020.
- ALMEIDA, M. B.; BENASSI, M. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 1, p. 1893–1900, 2011.
- ALSUBOT, S.; ALDIAB, D. 5-hydroxymethylfurfural Levels in Coffee and Study of some effecting factors. **Research J. Pharm. and Tech**, v. 12, n. 9, p. 4263–4268, 2019.
- AMSTALDEN, L. *et al.* Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução / espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “headspace” 1. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 21, n. 1, p. 123–128, 2001.
- ANDRADE ABRAHÃO, S. *et al.* COMPOSTOS BIOATIVOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO CAFÉ (*Coffea arabica* L.) Coffee (*Coffea arabica* L.) bioactive compounds and antioxidant activity. **Ciênc. agrotec**, v. 34, n. 2, p. 414–420, 2010.
- ANISSA, A.; SOLOMON, W. K.; SOLOMON, A. Optimization of roasting time and temperature for brewed hararghe coffee (*Coffea Arabica* L.) using central composite design. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 6, p. 2285–2294, 2017.
- ARENDASH, G. W.; CAO, C. Caffeine and coffee as therapeutics against Alzheimer’s disease. **Journal of Alzheimer’s Disease**, v. 20, n. 1, p. 117–126, 2010.
- AYELIGN B. A.; SABALLY, K. Determination of Chlorogenic Acids (CGA) in Coffee Beans using HPLC. **American Journal of Research Communication**, v. 1, n. 2, p. 78–91, 2013.
- BAGGENSTOSS, J. *et al.* Aroma Recovery from Roasted Coffee by Wet Grinding. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 9, p. 697–702, 2010.
- BANDEIRA, C. C. *et al.* Composição volátil dos defeitos intrínsecos do Café por CG/em-headspace. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 309–314, 2009.
- BASSOLI, D. G. **Impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial**. Tese de Doutorado. Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos, Universidade Estadual de Londrina (241p), 2006.
- BELAY, A.; GHOLAP, A. V. Characterization and determination of chlorogenic acids (CGA) in coffee beans by UV-Vis spectroscopy. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 3, n. 11, p. 234–240, 2009.
- BELCHIOR, V. *et al.* Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Spectroscopy (ATR-FTIR) and chemometrics for discrimination of espresso coffees with different sensory characteristics. **Food Chem.**, v. 1, n. 273, p. 178-185, 2017.

- BELGUIDOUM, K. *et al.* HPLC coupled to UV-vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1314–1320, 2014.
- BERTRAND, B. *et al.* Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2575–2583, 2012.
- BISWAS, S.; BAGCHI, A. Study of the Effects of Nicotine and Caffeine for the Treatment of Parkinson's Disease. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 195, n. 1, p.639–654, 2023.
- BONETTI, F.; BROMBO, G.; ZULIANI, G. Nootropics, Functional Foods, and Dietary Patterns for Prevention of Cognitive Decline. *Em: Nutrition and Functional Foods for Healthy Aging*, p. 211–232, 2017.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Café no Brasil**, 2018. Disponível em <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/cafes/cafeculturasbrasileira>>. Acesso em: 26 mai. 2022.
- BUNZEL, M.; SCHENDEL, R. R. Determination of (Total) Phenolics and Antioxidant Capacity in Food and Ingredients. *Em: Food Analysis*, p. 455–468, 2017.
- CAPPELLETTI, S. *et al.* Caffeine: Cognitive and Physical Performance Enhancer or Psychoactive Drug? **Current Neuropharmacology**, v. 12, n. 1, p. 71-88, 2015.
- CAPUANO, E.; FOGLIANO, V. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. **LWT**, v. 44, n. 4, p. 793–810, 2011.
- CARDOSO, W. S. *et al.* Biochemical aspects of coffee fermentation. In: PEREIRA, L. L.; MOREIRA, T. R. (ed.). *Em: Quality determinants in coffee production*. **Nature**, p. 149-208, 2021.
- CARVALHO, C. H. S. *et al.* Catálogo de cultivares de café arábica. **Embrapa Café**, 2022.
- CAZARIN, C. B. B. *et al.* **Bioactive Food Components Activity in Mechanistic Approach**. 1ª Ed., 2022.
- CHAMBEL, P. *et al.* Development of an HPLC/Diode-Array Detector Method for Simultaneous Determination of 5-HMF, Furfural, 5-Ocaffeoylquinic Acid and Caffeine in Coffee. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 20, n. 18, p. 2949–2957, 1997.
- CHAVEZ, S. G.; MENDOZA, M. M.; CAETANO, A. C. Antioxidants, phenols, caffeine content and volatile compounds in coffee beverages obtained by different methods. **Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 1–8, 2022.
- CHEONG, M. W. *et al.* Volatile composition and antioxidant capacity of Arabica coffee. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 388–396, 2013.
- CIRCUITO DAS ÁGUAS PAULISTA. **Cafés Especiais do Circuito das Águas Paulista são atrativos da Região**. Disponível em: <<https://www.circuitodasaguaspaulista.sp.gov.br/noticia/postagem/25/cafes-especiais-do-circuito-dasaguas-paulista-sao-atrativos-da-regiao>>. Acesso em: 17 out. 2023.
- CONAB– Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafes2>>. Acesso em: 15 out. 2023.
- CONTI, F. *et al.* Caffeine Protects Against Retinal Inflammation. **Frontiers in Pharmacology**, v. 12, n. 1, p. 824–885, 2022.
- COSTA, G. P. **Imobilização de  $\alpha$ -acetolactato descarboxilase e aplicação no processo de maturação de cervejas**. Tese. (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- CPC – Consórcio Pesquisa Café. **Histórico**. Disponível em: <<http://www.consorciopesquisacafe.com.br/index.php/separador1/historico>>. Acesso em: 15 out. 2023.

DENOEUDE, F. *et al.* The coffee genome provides insight into the convergent evolution of caffeine biosynthesis. **Science**, v. 345, n. 6201, p. 1181–1184, 2014.

DOS SANTOS, E. S. M. *et al.* Efeito de grãos conilon no perfil sensorial e aceitação de bebidas de café. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 5, p. 2297–2306, 2013.

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

ELHALIS, H. *et al.* The role of wet fermentation in enhancing coffee flavor, aroma and sensory quality. **European Food Research and Technology**, v. 247, n. 2, p. 485–498, 2021.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee 1. **Braz. J. Plant Physiol**, v. 18, n. 1, p. 23–36, 2006.

FARAH, A.; SANTOS, T. F. DOS. The Coffee Plant and Beans: An Introduction. *Em: Coffee in Health and Disease Prevention*, p. 5–10, 2015.

FERRÃO, R. G.; FONSECA, A. F. A.; FERRÃO, M. A.; MUNR, L. Coffea canephora. Café Conilon. **Incaper**, 2ª Ed. p. 37–53, 2017.

FLAMENT, I. Coffee flavor chemistry. **Hoboken, NY: John Wiley & Sons**, 2001.

FRANCISCO, K. C. A. *et al.* Determination of 5-hydroxymethylfurfural using an electropolymerized molecularly imprinted polymer in combination with Salle. **Talanta**, v. 250, p. 123723, 2022.

FRANCO, R.; OÑATIBIA-ASTIBIA, A.; MARTÍNEZ-PINILLA, E. Health Benefits of Methylxanthines in Cacao and Chocolate. **Nutrients**, v. 5, n. 10, p. 4159–4173, 2013.

GADKARI, P. V.; BALARAMAN, M. Catechins: Sources, extraction and encapsulation: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, n. 1, p. 122–138, 2015.

GANDHI, G. R. *et al.* Gallic acid attenuates high-fat diet fed-streptozotocin-induced insulin resistance via partial agonism of PPAR $\gamma$  in experimental type 2 diabetic rats and enhances glucose uptake through translocation and activation of GLUT4 in PI3K/p-Akt signaling pathway. **European Journal of Pharmacology**, v. 745, p. 201–216, 2014.

GANESHPURKAR, A.; SALUJA, A. The pharmacological potential of catechin. **Indian Journal of Biochemistry & Biophysics**, v. 57, n. 5, p. 505–511, 2020.

GLATT, H.; SCHNEIDER, H.; LIU, Y. A cell line for the sensitive detection of genotoxic effects induced by carbohydrate pyrolysis products and other food-borne chemicals. **Mutation Research**, v. 580, p. 41–52, 2005.

GOMES, W. P. C.; BORTOLETO, G. G.; MELCHERT, W. R. Spectrophotometry and chromatography analyses combined with chemometrics tools to differentiate green coffee beans into special or traditional. **Journal of Food Science**, p. 1–14, 2023.

GRAMLING, L.; KAPOULEA, E.; MURPHY, C. Taste perception and caffeine consumption: An fMRI study. **Nutrients**, v. 11, n. 1, p. 1–16, 2019.

HOLSCHER, W.; STEINHART, H. Aroma Compounds in Green Coffee. **Developments in Food Science**, v. 37, p. 785–803, 1995.

HYONG, S. *et al.* Analysis of  $\alpha$ -dicarbonyl compounds and 4-methylimidazole in coffee made with various roasting and brewing conditions. **LTW**, v. 151, n. 7, p. 1–6 2021.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 2017**. Disponível em <<https://censoagro2017.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 28 mai. 2022.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4. ed. **São Paulo: Instituto Adolfo Lutz**, 2008.

ISEMURA, M. Catechin in human health and disease. **Molecules**, v. 24, n.3, p. 1–5, 2019.

JAIJOY K *et al.* Anti-inflammatory and analgesic activities of the water extract from the fruit of *Phyllanthus emblica* Linn. **International Journal of Applied Research in Natural Products**, v. 3, n. 2, p. 28–35, 2010.

JESZKA-SKOWRON, M.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; GRZEŚKOWIAK, T. Analytical methods applied for the characterization and the determination of bioactive compounds in coffee. **European Food Research and Technology**, v. 240, p. 19–31, 2015.

KAHKESHANI, N. *et al.* Pharmacological effects of gallic acid in health and disease: A mechanistic review. **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, v. 22, n. 3, p. 225–237, 2019.

KALSCHNE, L. D. *et al.* Steam pressure treatment of defective *Coffea canephora* beans improves the volatile profile and sensory acceptance of roasted coffee blends. **Food Research International**, v. 105, n. 1, p. 393–402, 2017.

KAKKAR, S.; BAIS, S. A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. **Pharmacology**, v. 2014, p. 1–9, 2014.

KITTS, D. D.; CHEN, X. M.; JING, H. Demonstration of antioxidant and anti-inflammatory bioactivities from sugar-amino acid maillard reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 27, p. 6718–6727, 2012.

KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. DOS S.; BENASSI, M. DE T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions. **Food Research International**, v. 61, p. 61–66, 2014.

KOWALSKI, S. *et al.* 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) -heat-induced formation, occurrence in food and biotransformation - A review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 63, n. 4, p. 207–225, 2013.

LEE, K. *et al.* Chlorogenic acid ameliorates brain damage and edema by inhibiting matrix metalloproteinase-2 and 9 in a rat model of focal cerebral ischemia. **European Journal of Pharmacology**, v. 689, n. 1–3, p. 89–95, 2012.

LEE, K.-G.; SHIBAMOTO, T. Analysis of volatile components isolated from Hawaiian green coffee beans (*Coffea arabica* L.). **Flavour Fragr. J.**, v. 17, p. 349–351, 2002.

LEE, S. J.; KIM, M. K.; LEE, K. G. Effect of reversed coffee grinding and roasting process on physicochemical properties including volatile compound profiles. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 44, p. 97–102, 2017.

LEE, Y. C.; *et al.* Bioactivation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to an electrophilic and mutagenic allylic sulfuric acid ester. **Biochem Biophys Res Commun**, v. 209, n. 3, p. 996–1002, 1998.

LIANG, N.; KITTS, D. D. Role of chlorogenic acids in controlling oxidative and inflammatory stress conditions. **Nutrients**, v. 8, n. 1, p. 1–20, 2015.

LIAO, Y.-C. *et al.* Effects of roasting degrees on phenolic compounds and antioxidant activity in coffee beans from different geographic origins. **LWT-Food Science and Technology**, v. 168, p. 113965, 2022.

LIN, S. M. *et al.* Identification and mode of action of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) and 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic Acid (MTCA) as potent xanthine oxidase inhibitors in vinegars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9856–9862, 2012.

LIU, C.-L. *et al.* In vivo protective effect of protocatechuic acid on tert-butyl hydroperoxide-induced rat hepatotoxicity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 5, p. 635–641, 2002.

- LIU, H.; ZHOU, Y.; TANG, L. Caffeine induces sustained apoptosis of human gastric cancer cells by activating the caspase-9/caspase-3 signalling pathway. **Molecular Medicine Reports**, v. 16, n. 3, p. 2445–2454, 2017.
- LIU, Y. J. *et al.* Chlorogenic acid induced apoptosis and inhibition of proliferation in human acute promyelocytic leukemia HL-60 cells. **Molecular Medicine Reports**, v. 8, n. 4, p. 1106–1110, 2013.
- LÓPEZ, J. A. S. *et al.* Extraction kinetics of coffee aroma compounds using a semi-automatic machine: On-line analysis by PTR-ToF-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 401, p. 22–30, 2016.
- LOUREIRO MARTINS, G. *et al.* Caffeine and Exercise Performance: Possible Directions for Definitive Findings. **Frontiers in Sports and Active Living**, v. 2, p. 1–14, 2020.
- MANSOURI, M. T. *et al.* Neuroprotective effects of oral gallic acid against oxidative stress induced by 6-hydroxydopamine in rats. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1028–1033, 2013.
- MARTINS, L. C. **Otimização da extração assistida por micro-ondas de compostos bioativos de frutas.** Trabalho de Conclusão de Curso - Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2020.
- MASELLA, R. *et al.* Nutrient-Gene Interactions Extra Virgin Olive Oil Biophenols Inhibit Cell-Mediated Oxidation of LDL by Increasing the mRNA Transcription of Glutathione-Related Enzymes. **The Journal of Nutrition**, v. 134, n. 4, p. 785–791, 2004.
- MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 195–203, 2000.
- VITORINO, M. D. ET AL. **Metodologias de obtenção de extrato de café visando a dosagem de compostos não voláteis.** Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/291979569\\_Metodologias\\_de\\_obtencao\\_de\\_extrato\\_de\\_cafe\\_visando\\_a\\_dosagem\\_de\\_compostos\\_ao\\_volateis](https://www.researchgate.net/publication/291979569_Metodologias_de_obtencao_de_extrato_de_cafe_visando_a_dosagem_de_compostos_ao_volateis)>. Acesso em: 16 out. 2023.
- MEHAYA, F. M.; MOHAMMAD, A. A. Thermostability of bioactive compounds during roasting process of coffee beans. **Heliyon**, v. 6, n. 11, p. 1–7, 2020.
- MEJIA, E. G. DE; RAMIREZ-MARES, M. V. Impact of caffeine and coffee on our health. **Trends in Endocrinology and Metabolism**, v. 25, n. 10, p. 489–492, 2014.
- MENG, S. *et al.* Roles of chlorogenic acid on regulating glucose and lipids metabolism: A review. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2013, p. 1–11, 2013.
- MINEHARU, Y. *et al.* Coffee, green tea, black tea and oolong tea consumption and risk of mortality from cardiovascular disease in Japanese men and women. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 65, n. 3, p. 230–240, 2011.
- MITTAL A; *et al.* EGCG down-regulates telomerase in human breast carcinoma MCF-7 cells, leading to suppression of cell viability and induction of apoptosis. **International Journal of Oncology**, v. 24, n. 3, p. 703–710, 2004.
- MONIEN, B. H. *et al.* Mutagenicity of 5-Hydroxymethylfurfural in V79 cells expressing human SULT1A1: Identification and mass spectrometric quantification of DNA adducts formed. **Chemical Research in Toxicology**, v. 25, n. 7, p. 1484–1492, 2012.
- MUIR, R. M. *et al.* Mechanism of gallic acid biosynthesis in bacteria (*Escherichia coli*) and walnut (*Juglans regia*). **Plant Molecular Biology**, v. 75, n. 6, p. 555–565, 2011.
- MURKOVIC, M.; BORNIK, M. A. Formation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) and 5-hydroxymethyl-2-furoic acid during roasting of coffee. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51, n. 4, p. 390–394, 2007
- NASCIMENTO, E. A. *et al.* Chemical composition of conilon coffee in different degrees of roasting. **Science and Engineering Journal**, v. 16, p. 17–21, 2007.

- NASCIMENTO P M. **Estudo da composição química, atividade antioxidante e potencial odorífico de um café conillon, em diferentes graus de torrefação e análise comparativa com café arábica**. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- NAVARRO, V. J. *et al.* Catechins in dietary supplements and hepatotoxicity. **Digestive Diseases and Sciences**, v. 58, n. 9, p. 2682–2690, 2013.
- NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Food Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 296–299, 2003.
- OESTREICH-JANZEN, S. Chemistry of Coffee. Em: **Comprehensive Natural Products I**. Elsevier Ltd, v. 3, p. 1085–1096, 2010.
- OLEAGA, C. *et al.* Coffee Polyphenols Change the Expression of STAT5B and ATF-2 Modifying Cyclin D1 Levels in Cancer Cells. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2012, p. 1–17, 2012.
- OLECHNO, E. *et al.* Influence of various factors on caffeine content in coffee brews. **Foods**, v. 10, n. 6, p. 1–29, 2021.
- PACETTI, D. *et al.* Authentication of Italian Espresso coffee blends through the GC peak ratio between kahweol and 16-O-methylcafestol. **Food Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 1569–1574, 2012.
- PARENTI, A. *et al.* Comparison of espresso coffee brewing techniques. **Journal of Food Engineering**, v. 121, n. 1, p. 112–117, 2014.
- PERVIN, M. *et al.* Beneficial Effects of Green Tea Catechins on Neurodegenerative Diseases. **Molecules**, v. 23, n. 6, p. 1–17, 2018.
- POISSON, L. *et al.* The Chemistry of Roasting-Decoding Flavor Formation. *Em: The Craft and Science of Coffee*, p. 273–309, 2017.
- POISSON, L. *et al.* New Insight into the Role of Sucrose in the Generation of  $\alpha$ -Diketones upon Coffee Roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 10, p. 2422–2431, 2018.
- PROCIDA, G. *et al.* Characterization of Arabica and Robusta volatile coffees composition by reverse carrier gas headspace gas chromatography–mass spectrometry based on a statistical approach. **Food Science and Biotechnology**, v. 29, n. 10, p. 1319–1330, 2020.
- RANG, H. P.; DALE, M. M. Rang & Dale: Farmacologia. **Elsevier**. 8ª edição, 2016.
- RHOADES, J. W. Analysis of the Volatile Constituents of Coffee. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 136–141, 1960.
- RIBEIRO, B. B. *et al.* Perfil sensorial de cultivares de café processados por via seca e via úmida após armazenamento profile coffee cultivars sensory processed in dry and humid via after storage. **Coffee Science**, v. 12, n. 2, p. 148–155, 2017.
- RODRIGUEZ, D. B.; FRANK, H. A.; YAMAMOTO, H. Y. Acetaldehyde as a possible indicator of spoilage in green Kona (Hawaiian) coffee, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 20, n. 1, p. 15–17, 1969.
- ROSSI, M. Mapa Pedológico Do Estado De São Paulo: Revisado E Ampliado. **Instituto Florestal**, 2017.
- RUGGIERO, M. *et al.* Neurodegenerative diseases: Can Caffeine Be a Powerful Ally to Weaken Neuroinflammation? **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 21, p. 1–21, 2022.
- SANTANA-GÁLVEZ, J.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.; JACOBO-VELÁZQUEZ, D. A. Chlorogenic Acid: Recent advances on its dual role as a food additive and a nutraceutical against metabolic syndrome. **Molecules**, v. 22, n. 3, p. 1–21, 2017.



SARAIVA, S. M. *et al.* Overview of Caffeine Effects on Human Health and Emerging Delivery. **Strategies Pharmaceuticals**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 19, n. 8, p. 1–35, 2023.

SAW, A. K. C. *et al.* A Comparative study of the volatile constituents of southeast asian Coffea arabica, Coffea liberica and Coffea robusta green beans and their antioxidant activities. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 18, n. 1, p. 64–73, 2015.

SEPÚLVEDA, W. S. *et al.* Consumers' preference for the origin and quality attributes associated with production of specialty coffees: Results from a cross-cultural study. **Food Research International**, v. 89, n. 2, p. 997–1003, 2016.

SHAPLA, U. M. *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) levels in honey and other food products: effects on bees and human health. **Chemistry Central Journal**, v. 12, n. 35, p. 1–18, 2018.

SHARIF, K. *et al.* Coffee and autoimmunity: More than a mere hot beverage! **Autoimmunity Reviews**, v. 16, n. 7, p. 712-721, 2017.

SHIRAKAMI, Y.; SHIMIZU, M. Possible mechanisms of green tea and its constituents against cancer. **Molecules**, v. 23, n. 9, p. 1–14, 2018.

SILVA, K. R.; FOGAÇA, L. C. S. Estudo da Toxicidade de Formulações Fitoterápicas Emagrecedoras Utilizando Bioensaio com Allium. **Rev. Mult. Psic. V.**, v. 12, n. 40, p. 1105–1113, 2018.

SIMEDRU, D.; BECZE, A. Complex Profiling of Roasted Coffee Based on Origin and Production Scale. **Agriculture**, v. 13, n. 6, p. 1–13, 2023.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1999.

SOMPORN, C. *et al.* Effects of roasting degree on radical scavenging activity, phenolics and volatile compounds of Arabica coffee beans (Coffea arabica L. cv. Catimor). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 11, p. 2287–2296, 2011.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION. **Protocols & Best Practices**. Disponível em: <<https://sca.coffee/research/protocols-best-practices>>. Acesso em: 15 out. 2023.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA. Protocolo para Análise Sensorial de Café - Metodologia SCAA. 2008. Disponível em: <[https://coffeetraveler.net/wp-content/files/901-SCAA\\_CuppingProtocols\\_TSC\\_DocV\\_RevDec08\\_Portuguese.pdf](https://coffeetraveler.net/wp-content/files/901-SCAA_CuppingProtocols_TSC_DocV_RevDec08_Portuguese.pdf)>. Acesso em: 10 jun. 2022.

SPECIALTY COFFEE ASSOCIATION OF AMERICA. Article by Ric Rhinehart: **What is Specialty Coffee?**, 2018. Disponível em: <<http://scaa.org/?page=RicArtp1>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

TOCI, A. T.; FARAH, A. Volatile fingerprint of Brazilian defective coffee seeds: corroboration of potential marker compounds and identification of new low quality indicators. **Food Chemistry**, v. 15, n. 153, p. 298-314, 2013.

TOFALO, R. *et al.* Coffee: Health Effects. **Encyclopedia of Food and Health**, v. 2, p. 237–243, 2015.

TOLEDO, P. R. A. B. *et al.* Discriminant analysis for unveiling the origin of roasted coffee samples: A tool for quality control of coffee related products. **Food Control**, v. 73, p. 164–174, 2017.

TSENG, T.-H. *et al.* Inhibitory effect of Hibiscus protocatechuic acid on tumor promotion in mouse skin. **Cancer Letters**, v. 126, n. 2, p. 199-207, 1998.

USDA - U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. **Coffee: World Markets and Trade**. Office of Global Analysis, Foreign Agricultural Service/United States Department of Agriculture, 2021

- USLU, N. The influence of decoction and infusion methods and times on antioxidant activity, caffeine content and phenolic compounds of coffee brews. **European Food Research and Technology**, v. 248, n. 8, p. 2021–2030, 2022.
- VIGNOLI, J. A. *et al.* Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees. **Food Research International**, v. 61, n. 1, p. 279–285, 2014.
- VÕ, U. U. T.; MORRIS, M. P. Nonvolatile, semivolatile, or volatile: Redefining volatile for volatile organic compounds. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 64, n. 6, p. 661–669, 2014.
- WANG, X. *et al.* Review on factors affecting coffee volatiles: from seed to cup. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 102, n. 4, p. 1341–1352, 2022.
- WANG, Y. *et al.* Chemical ingredients characterization basing on <sup>1</sup>H NMR and SHS-GC/MS in twelve cultivars of *Coffea arabica* roasted beans. **Food Research International**, v. 147, n. 1, p. 1–10, 2021.
- WEI, F.; TANOKURA, M. Organic Compounds in Green Coffee Beans. *Em: Coffee in Health and Disease Prevention*, Capítulo 17, p. 149–162, 2015.
- YAMADA, P. *et al.* Isolation of 5-(hydroxymethyl)furfural from lycium chinense and its inhibitory effect on the chemical mediator release by basophilic cells. **Planta Medica**, v. 77, n. 5, p. 434–440, 2011.
- YANG, K. *et al.* Impact of Gallic Acid on Gut Health: Focus on the Gut Microbiome, Immune Response, and Mechanisms of Action. **Frontiers in Immunology**, v. 11, n. 580208, p. 1–13, 2020.
- ZANWAR, A. A. *et al.* Role of Gallic Acid in Cardiovascular Disorders. *Em: Polyphenols in Human Health and Disease*. Elsevier Inc., Capítulo 80, v. 2, p. 1045–1047, 2013.
- ZHAO, L. *et al.* In vitro antioxidant and antiproliferative activities of 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 44, p. 10604–10611, 2013.
- ZHAO, Y. *et al.* Antihypertensive effects and mechanisms of chlorogenic acids. **Hypertension Research**, v. 35, n. 4, p. 370–374, 2012.
- ZHOU, L.; ZUO, Z.; CHOW, M. S. S. Danshen: An overview of its chemistry, pharmacology, pharmacokinetics, and clinical use. **Journal of Clinical Pharmacology**, v. 45, n. 12, p. 1345–1359, 2005.