



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Carolina Pérez Henao

**EFEITO DO PROCESSO DE DESCAFEINAÇÃO DE CAFÉ ARÁBICA
EM MEIO AQUOSO AUXILIADO POR ULTRASSOM SOBRE A
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E O PERFIL SENSORIAL**

São José do Rio Preto – SP
2015

Carolina Pérez Henao

**EFEITO DO PROCESSO DE DESCAFEINAÇÃO DE CAFÉ ARÁBICA
EM MEIO AQUOSO AUXILIADO POR ULTRASSOM SOBRE A
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E O PERFIL SENSORIAL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Roger Darros Barbosa

UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto – SP
2015

Pérez Henao, Carolina.

Efeito do processo de descafeinação de café arábica em meio aquoso auxiliado por ultrassom sobre a composição química e o perfil sensorial / Carolina Pérez Henao. -- São José do Rio Preto, 2015

158 f. : il., tabs.

Orientador: Roger Darros Barbosa

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Café – Extração de cafeína. 3. Café Processos químicos. 4. Ultrassom. I. Barbosa, Roger Darros. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 633.73

Carolina Pérez Henao

**EFEITO DO PROCESSO DE DESCAFEINAÇÃO DE CAFÉ ARÁBICA
EM MEIO AQUOSO AUXILIADO POR ULTRASSOM SOBRE A
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E O PERFIL SENSORIAL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Roger Darros Barbosa

UNESP – São José do Rio Preto

Orientador

Prof. Dra. Marta de Toledo Benassi

UEL – Londrina

Prof. Dra. Natalia Soares Janzantti

UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto – SP
2015

Dedico este trabalho....

Especialmente a meu pai, porque sei que desde o céu está orgulhoso da conclusão deste trabalho, você sempre foi meu melhor exemplo de dedicação e ensinou para mim que cada coisa deve ser realizada o melhor possível, hoje estou concluindo meu mestrado por você; obrigada pai por todo.

Também dedico este trabalho a meu filho, a quem amo profundamente, é o motor da minha vida, e no esforço de estudar privei-o de minha presença, esta conquista é de você também; a minha mãe, porque seu apoio incondicional, seu amor e sua paciência foram essenciais para mim no meio do caminho; e ao meu esposo, amigo e cúmplice desta aventura, seu amor e companhia ajudaram para que todo fosse mais fácil.

Carolina Pérez Henao

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por sempre guiar meus passos, o tempo de Deus é perfeito, A meu querido orientador, Prof Dr Roger Darros Barbosa, agradeço pela confiança, porque ainda sem conhecer-me aceitou iniciar este projeto, pela dedicação, apoio e orientação em cada etapa deste trabalho, dispondo de sua paciência e fornecendo seus conhecimentos científicos, A meu pai Hernando, por todos seus ensinamentos para ser melhor pessoa cada dia e pelo estímulo para o estudo, sua energia vai estar comigo para sempre, A minha mãe Nidia, por sua ajuda incondicional, seu amor infinito e sua eterna paciência, graças a você eu consegui estar aqui terminando meu mestrado, A meu filho Santiago, você logrou deixar claro que as bases estavam prontas, e seu caminho de êxitos está começando, seu apoio e esforço foram todo para mim, A meu esposo e amigo Eric, pelo apoio incondicional, incentivo, paciência e compreensão em todas as etapas de meu estudo, alcançamos mais uma conquista nossas vidas, A meu irmão Juan David por estar sempre comigo, assim seja na distância, acompanhando cada passo, cada conquista, cada sucesso A toda minha família e amigos por acreditar em mim sempre, À família Rodriguez, minha família Brasileira, Marina e Estelita, obrigada pela amizade, carinho, ajuda, oração, conselhos, em fim por tudo, vou estar eternamente agradecida, amigas por sempre, À equipe de julgadores, pela colaboração, disponibilidade e cooperação, foram parte fundamental do processo e a Patrícia Akemi, sua ajuda foi ótima para o desenvolvimento deste trabalho, A meus amigos no Brasil, Sidnei, Luciane, Marina, Iasnaia, Eric, Carolina, Adelayda, minha estadia foi muito melhor na sua companhia, amizade continua sem importar as distancias, A Priscila e Katiele, porque dispuseram seu tempo para me ajudar e esclarecer minhas dúvidas com as análises de açúcares, A Daniela Correa por sua imensa colaboração com as análises nos equipamentos HPLC-MS e por transmitir para mim seu conhecimento, À empresa COCAM por fornecer as amostras para o presente estudo e dispor de todo o necessário para chegar à conclusão deste trabalho. À empresa ASTRO CAFÉ por fornecer amostras de café utilizadas como comparativa neste trabalho À empresa CARMOMAQ, por fornecer o equipo torrador de café de laboratório.

Ao Prof. Dr Sergio Paulo Campana Filho e o pessoal do laboratório na USP, São Carlos, pela colaboração com o empréstimo do equipamento de ultrassom e sua ajuda com o funcionamento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, aos professores, alunos e funcionários, pelos ensinamentos e pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório Ginaldo, Luis, Jesuino, dispostos sempre a resolverem detalhes imprescindíveis no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Professor José Francisco Lopes Filho, pela colaboração com empréstimo do laboratório.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

*"Vivir es más perfecto que ser, y saber
es más perfecto que vivir."*

Tomas de Aquino

RESUMO

O mercado do café descafeinado encontra-se em expansão, embora, a extração da cafeína possa, eventualmente, resultar em perdas de compostos químicos tais como ácidos clorogênicos, açúcares, trigonelina, lipídios e proteínas, compostos importantes para a formação do sabor, aroma e fragrância que determinam a qualidade final da bebida de café, assim como também podem-se perder compostos associados com os efeitos saudáveis como os antioxidantes presentes no café. A pesquisa teve como objetivos avaliar o impacto do processo alternativo de descafeinação usando água como solvente auxiliado por ultrassom de alta intensidade nas características físicas (dimensões, granulometria, esfericidade e densidade) e nos teores de cafeína, ácidos clorogênicos (ACG), açúcares e lipídios totais em grãos de café da variedade arábica, e, adicionalmente, avaliar o perfil sensorial da bebida do café descafeinado pelo método denominado Perfil Descritivo Otimizado. Os resultados foram comparados com os obtidos para café descafeinado com solvente orgânico (diclorometano) e para o café descafeinado com água em ausência de ultrassom. Para atingir tais objetivos foi realizada a seleção de julgadores com habilidades para análise sensorial, os quais foram treinados para a avaliação de café e foi avaliada a repetibilidade e consenso, sendo satisfatórios seus resultados para serem utilizados como julgadores na avaliação da bebida dos diferentes cafés. Foram desenvolvidas e testadas metodologias para analisar o café matéria prima e café descafeinado, visando à quantificação da cafeína e ácidos clorogênicos por protocolo em HPLC-MS, e, por espectrometria de massas (MS) foi possível identificar os isômeros majoritários dos ACG como 3-CQA, 4-CQA e 5-CQA. Os resultados mostraram que o café descafeinado com água e auxílio de ultrassom apresentou perdas não significativas nos teores de açúcares, lipídios, 3-CQA, 4-CQA, e, as dimensões físicas dos grãos (largura e espessura) não foram alteradas, assim como o perfil sensorial não apresentou diferença nos descritores sensoriais quando comparado com o café matéria prima, exceto para o descritor de corpo, que foi menor para o café descafeinado. Com os resultados deste trabalho conclui-se que a descafeinação com água e auxílio de ultrassom de alta intensidade é uma alternativa de descafeinação menos agressiva com o meio ambiente, necessitando menor tempo de processamento, não utiliza solventes orgânicos, e obtém um produto de qualidade similar ao café não descafeinado adequado para as pessoas que tem restrição de consumo de cafeína.

Palavras-chave: Extração assistida por ultrassom. Descafeinação. Qualidade. Café. Cafeína. Análise sensorial. Perfil Descritivo Otimizado.

ABSTRACT

Decaffeinated coffee market has achieved significance and relevance, nevertheless, methods of caffeine extraction may eventually result in loss of chemical compounds, like chlorogenic acids, carbohydrates, trigonelline and proteins, which are important for taste formation, fragrance and aroma and which are determinant for the coffee beverage quality, as well as, loss of antioxidants compounds in coffee, which may be associated to healthy benefits. The purpose of this study was to evaluate the impact of an alternative decaffeination process, using water as solvent, and assisted with high intensity ultrasound applied to coffee beans Arabica variety, on the physical characteristics (dimensions, particle size distribution, sphericity and density) and on the contents of caffeine, chlorogenic acids, sugars and total lipids, as well as, to evaluate the sensory profile of decaffeinated coffee using the Optimized Descriptive Profile method. Results were compared to the decaffeinated coffee obtained from both organic solvent (dichloromethane) extraction and water extraction without using ultrasound. In order to achieve such goals, judges were selected based on their sensory analysis skills and then trained to improve repeatability and consensus, resulting in a trained group with a very satisfactory performance for coffee evaluation. For raw material and decaffeinated coffee, a HPLC-MS protocol was developed and tested aiming to quantify caffeine and chlorogenic acids; in addition, a mass spectrometry protocol was developed in order to identify main isomers of chlorogenic acids (3-CQA, 4-CQA and 5-CQA). The results showed that water ultrasound-assisted decaffeinated coffee had no significant losses for the contents of sugars, lipids, 3-CQA and 4-CQA, and the physical dimensions of the coffee beans (width and thickness) were not affected. The sensory profile did not show differences in its descriptors relative to the raw material coffee, excepted for body descriptor, which was lower for decaffeinated coffee obtained from water extraction ultrasound-assisted. These results demonstrate that high intensity ultrasound-assisted-water decaffeination can be an alternative extraction process, being less aggressive to the environment, requiring reduced processing time, organic-solvent-free and obtaining a product with high quality comparable to non-decaffeinated coffee which would be acceptable for people with restricted caffeine intake.

Key-words: Ultrasound. Extraction. Decaffeination. Quality. Coffee. Caffeine. Sensory Analysis. Optimized Descriptive Profile

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 CAFÉ	20
3.1.1 CLASSIFICAÇÃO DO CAFÉ BENEFICIADO	21
3.1.1.1 Classificação por tipo: número de defeitos	21
3.1.1.2 Classificação pela bebida	22
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRÃO DE CAFÉ E RELAÇÃO COM QUALIDADE	22
3.2.1 CAFEÍNA	24
3.2.2 ÁCIDOS CLOROGÊNICOS (ACG)	26
3.2.3 LIPÍDIOS	29
3.2.4 CARBOIDRATOS	31
3.3 CAFÉ DESCAFEINADO	34
3.3.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO	35
3.3.2 TIPOS DE PROCESSOS DE DESCAFEINAÇÃO	36
3.3.2.1 Descafeinação com solventes orgânicos	36
3.3.2.2 Descafeinação com água	37
3.3.2.3 Descafeinação com dióxido de carbono supercrítico	40
3.3.2.4 Extração assistida por ultrassom	41
3.3.3 MERCADO E CONSUMO DE CAFÉ DESCAFEINADO	42
3.4 CAFÉ TORRADO	43
3.4.1 PROCESSO DE TORREFAÇÃO	43
3.4.2 MEDIÇÃO DA COR E GRAU DE TORRA	44
3.4.3 MOAGEM DO CAFÉ TORRADO	46
3.5 ASPECTOS DA ANÁLISE SENSORIAL DA BEBIDA DE CAFÉ	46
3.5.2 PERFIL DESCRITIVO OTIMIZADO (PDO)	49
4. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1 MATÉRIA - PRIMA	53
4.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO CAFÉ DESCAFEINADO	53
4.2.1 EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM SOLVENTE DICLOROMETANO – COCAM	54
4.2.2 EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM SOLVENTE ÁGUA E ULTRASSOM – UNESP	56
4.2.2.1 Preparo da solução de hidratação (extrato)	56
4.2.2.2 Umidificação	57
4.2.2.3 Extração	57
4.2.1 EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM SOLVENTE ÁGUA – SWISS WATER	59
4.3 ANÁLISES DO CAFÉ MATÉRIA PRIMA E CAFÉ DESCAFEINADO	60
4.3.1 CONTEÚDO DE ÁGUA	60
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	60

4.3.2.1	Defeitos e granulometria	60
4.3.2.2	Esfericidade	61
4.3.2.3	Densidade aparente	62
4.3.3	ANÁLISES QUÍMICAS	62
4.3.3.1	Determinação de cafeína e ácidos clorogênicos	62
4.3.3.2	Determinação de açúcares redutores, não redutores e totais	72
4.3.3.3	Determinação de Lipídios	73
4.3.3.4	pH	73
4.3.3.5	Sólidos solúveis	73
4.4	ANÁLISE SENSORIAL	74
4.4.1	PADRONIZAÇÃO PARA TORREFAÇÃO E MOAGEM	74
4.4.2	ANÁLISE SENSORIAL DESCRITIVA	77
4.4.2.1	Recrutamento de candidatos para serem julgadores	78
4.4.2.2	Pré-seleção de julgadores	78
4.4.2.3	Termos descritivos e material de referência	81
4.4.2.4	Preparo da bebida	82
4.4.2.5	Familiarização dos julgadores com material de referência - Treinamento	84
4.4.2.6	Avaliação das amostras utilizando o Perfil Descritivo Otimizado -PDO	89
4.4.2.7	Tabulação das avaliações sensoriais	90
4.5	ANÁLISES DOS RESULTADOS	90
5	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>93</u>
5.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	93
5.1.1	GRANULOMETRIA E DEFEITOS	93
5.1.2	ESFERICIDADE E DENSIDADE APARENTE	96
5.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS	98
5.2.1	QUANTIFICAÇÃO DE CAFEÍNA E ÁCIDOS CLOROGÊNICOS	98
5.2.2	AÇÚCARES REDUTORES, NÃO REDUTORES E TOTAIS.	108
5.2.3	LIPÍDIOS	110
5.2.4	pH	111
5.2.5	SÓLIDOS SOLÚVEIS	112
5.3	RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL	114
5.3.1	RESULTADOS DA SELEÇÃO E TREINAMENTO DOS JULGADORES PARA O PERFIL DESCRITIVO OTIMIZADO (PDO)	114
5.3.1.1	Preparo do material de referencia	115
5.3.1.2	Familiarização dos julgadores com material de referência	116
5.3.2	RESULTADOS DA PADRONIZAÇÃO DE TORREFAÇÃO E MOAGEM	125
5.3.3	RESULTADOS DA AVALIAÇÃO SENSORIAL	126
5.3.4	RESULTADOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)	129
6	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>134</u>
7	<u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.</u>	<u>136</u>
8	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>137</u>
9.	<u>APENDICES</u>	<u>147</u>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do fruto de café (LEON, 2000)	20
Figura 2. Estrutura química da cafeína.....	24
Figura 3. Comparação do conteúdo de cafeína em bebidas (mg/ 8 fl.oz), modificado de Heckman et al. (2010).	26
Figura 4. Estrutura química dos ácidos clorogênicos mais importantes em café.....	27
Figura 5. Processo de descafeinação com água em equilíbrio “Secoffex”; adaptado de Heilmann (1991).	38
Figura 6. Discos Agtron para classificação do grau de torra do café (SCAA, 2013).....	45
Figura 7. Fluxograma para obtenção das amostras de café descafeinado segundo a matéria prima (a) COCAM; (b) ASTRO CAFÉ	55
Figura 8. Modelo esquemático do processo de extração de cafeína com água, auxiliado por ultrassom.	57
Figura 9. Processador ultrassônico modelo UP 400S e sonda de titânio modelo H14.....	58
Figura 10. Equipamento completo para extração com água e ultrassom: (a) Célula aberta contendo carga de grãos de café para serem descafeinados, (b) Célula carregada acoplada à sonda e banho ultratermostático.	59
Figura 11. Dimensões principais do grão de café	61
Figura 12. Perfil cromatográfico das substâncias padrão 5-CQA (a) e cafeína (b) e respectivos tempos de retenção.	64
Figura 13. Curvas de calibração para 5-CQA (a) e cafeína (b) na faixa de linearidade de 2 a 40 µg/µL e 2 a 250 µg/µL respectivamente.....	65
Figura 14. Espectro de massas do íon extraído encontrado em 14,3 minutos no comprimento de onda de 320 nm com relação massa/carga de 353 m/z.....	69
Figura 15. Espectros de massas (MS) e a fragmentação (MS ²) de extrato de café matéria prima dos isômeros de ácidos clorogênicos 3-CQA (a), 5-CQA (b) e 4-CQA (c).	70
Figura 16. Espectro de massa (MS ²) para cafeína em extrato de café matéria prima.	71
Figura 17. Esquema de fragmentação da cafeína (CASTRO et al., 2010).....	71
Figura 18. Torrador de café de laboratório modelo TP1, marca CARMOMAQ.	74
Figura 19. Temperatura em função do tempo de processo de torrefação do café arábica em diferentes graus de perda de peso.....	75
Figura 20 Parâmetros de cor L*, a* e b* em função da perda de peso (%), em amostras de café torrado com diferentes graus de torra.	77
Figura 21. Ficha para o recrutamento dos julgadores.....	79
Figura 22. Esquema de apresentação dos sabores básicos (a) e dos odores (b).....	80
Figura 23. Modelo de ficha de reconhecimento dos gostos básicos.....	80
Figura 24. Modelo de ficha de reconhecimento dos odores básicos.	81
Figura 25. Tipos de defeitos presentes em café matéria prima (ABIC, 2013).	85
Figura 26. Diferentes graus de torra de café matéria prima (imagem inferior) segundo as recomendações de classificação da ABIC (2013) (imagem superior).	85
Figura 27. Aromas relacionados com café – Kit aromas do café.....	87
Figura 28. Ficha de avaliação para análise sensorial de café	88
Figura 29. Folha explicativa para o processo de avaliação das amostras de café	92
Figura 30. Caracterização granulométrica de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.	95
Figura 31. Caracterização granulométrica de café matéria prima procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado obtido desta matéria prima.....	95

Figura 32. Espectro de massas em café matéria prima (a), fragmentação (MS^2) para cafeína do café matéria prima (b) e café descafeinado (c).	99
Figura 33. Espectro de massas em café matéria prima (a), fragmentação (MS^2) para os isômeros dos ácidos clorogênicos derivados do ácido cafeoilquínico (CQA) do café matéria prima (b) e café descafeinado (c).	101
Figura 34. Cromatogramas indicando os picos de cafeína no comprimento de onda de 272 nm em café matéria prima e café descafeinado.	102
Figura 35. Conteúdo dos isômeros majoritários derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA), de café matéria prima e café descafeinado.	107
Figura 36. Caracterização dos participantes em função do consumo (a) e frequência de consumo de café (b).	115
Figura 37. Primeira sessão de treinamento: Introdução	116
Figura 38. Segunda sessão de treinamento: Contrastes	117
Figura 39. Sessões de treinamento quanto aos descritores	118
Figura 40. Notas atribuídas pelos julgadores e pelo grupo para Fragrância/aroma (a), Sabor (b), Xícara limpa (c), Avaliação global (d) na fase de treinamento para café descafeinado provenientes de COCAM e ASTRO CAFÉ (linhas tracejadas correspondem às médias do grupo).	119
Figura 41. Notas atribuídas pelos julgadores e pelo grupo para Acidez (a) Doçura (b) e Corpo (c) na fase de treinamento para café descafeinado proveniente de COCAM (linha tracejada corresponde à média do grupo).....	120
Figura 42. Análise dos fatores de re-escalamento para cada julgador na Análise Procrusteano Generalizada (GPA).	123
Figura 43. Esquema de apresentação das amostras a serem avaliadas em conjunto com as referências.	125
Figura 44. Representação gráfica do perfil sensorial para todos os cafés analisados: procedência COCAM (CVC), procedência ASTRO CAFÉ (CVA), café descafeinado com diclorometano secagem convencional (DDC), secagem sob vácuo (DDV); café descafeinado com água e ultrassom (DAU) e café descafeinado com água (DAS).	127
Figura 45. Representação gráfica do perfil sensorial para o café de procedência COCAM (CVC), café descafeinado com diclorometano (DDC) e café descafeinado com água e ultrassom (DAU).	127
Figura 46. Biplot da Análise de Componentes Principais para os atributos sensoriais avaliados na análise descritiva otimizada (PDO) em café torrado e para os compostos químicos em café cru.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do café de acordo com a bebida e grupo ao que pertencem (BRASIL, 2003).....	22
Tabela 2. Conteúdo de alguns compostos químicos para <i>C. arabica</i> e <i>C. canephora</i> em café matéria prima (CABALLERO et al., 2003).....	24
Tabela 3. Ácidos clorogênicos de maior importância em café arábica e robusta (matéria prima) (Ky et al, 2001).....	28
Tabela 4. Principais carboidratos em grãos de café arábica e robusta (matéria prima) (CLIFFORD, 1985; citado por BRADBURY, 2001).....	31
Tabela 5. Conteúdo de mono e dissacarídeos (g/100 g matéria seca) em café cru das espécies arábica e robusta. Adaptado de Silwar e Lullmann (1988).....	33
Tabela 6. Classificação da cor segundo a Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos (ABIC, 2013)....	46
Tabela 7. Classificação da moagem segundo Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos. (ABIC, 2013).....	47
Tabela 8. Descrição do café matéria prima e códigos de identificação.....	53
Tabela 9. Descrição do café descafeinado segundo a procedência, tipo de solvente utilizado para o processo de descafeinação e códigos de identificação.....	54
Tabela 11. Absortividades molares e massas moleculares dos isômeros de ácidos clorogênicos; adaptado de Trugo e Macrae (1984).....	66
Tabela 13. Parâmetros de otimização para ácidos clorogênicos e cafeína em espectrometria de massas.....	68
Tabela 14. Parâmetros de cor, grau de torra, valor de Agtron escala SCAA (2013), em função da perda de peso (%).	77
Tabela 15. Concentração das soluções para o teste de identificação de gostos básicos.....	80
Tabela 16. Material de referência dos termos descritores para café.....	83
Tabela 17. Caracterização e classificação do café matéria prima em função dos defeitos.	93
Tabela 18. Granulometria dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.....	94
Tabela 19. Granulometria dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ.....	95
Tabela 20. Caracterização física dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.....	96
Tabela 21. Caracterização física dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ.....	97
Tabela 22. Teores de cafeína em café matéria prima (COCAM) e café descafeinado a partir desta matéria prima.....	102
Tabela 23. Teores dos isômeros de ácidos clorogênicos derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) de café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.....	105
Tabela 24. Teores dos isômeros de ácidos clorogênicos derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) de café matéria de procedência ASTRO CAFE e café descafeinado a partir desta matéria prima.....	105
Tabela 25. Teores de açúcares totais, redutores e não redutores em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.....	109
Tabela 26. Teores de açúcares totais, redutores e não redutores de amostras de café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima	109

Tabela 27. Teores de lipídios totais em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.	110
Tabela 28. Teores de lipídios totais em café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.	111
Tabela 29. pH de café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.	112
Tabela 30. pH de café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.	112
Tabela 31. Teor de sólidos solúveis em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.	113
Tabela 32. Teor de sólidos solúveis em café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.	113
Tabela 33. Interação entre amostra e julgador para os descritores de Fragrância/aroma, Sabor, Xícara limpa, e Avaliação global	121
Tabela 34. Análise de repetibilidade e discriminação entre amostras	122
Tabela 35. Análise de variância para as diferentes transformações dos dados na Análise Procrusteano Generalizada (GPA)	123
Tabela 36. Perda de peso para café matéria prima e café descafeinado no processo de torrefação.	126
Tabela 37. Caracterização sensorial do café matéria prima e café descafeinado pelos diferentes métodos.	128
Tabela 38. Coeficientes de correlação e (nível de significância) entre os resultados da análise sensorial e os compostos químicos	132

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O café é considerado uma das bebidas mais importantes no mundo, com um mercado que procura cada vez mais produtos de melhor qualidade e que ofereçam sensações novas aos consumidores. De acordo com a Organização Internacional do Café, OIC (2014), o consumo mundial de café está em crescimento apresentando um aumento de 2,5% de milhões de sacas por ano a partir do ano 2000, onde o maior impulso está nos mercados emergentes com um índice superior aos quatro pontos percentuais. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café, ABIC (2015) no período compreendido entre Novembro/2013 e Outubro/2014 registrou-se no Brasil o consumo de 20,33 milhões de sacas de 60 kg que representou um acréscimo de 1,24 % em relação ao período anterior. Este fenômeno pode ser explicado em parte, porque o consumidor encontrou melhoras na qualidade, uma vez que 16% dos consumidores passaram a experimentar cafés do tipo *premium*, superiores ou gourmet.

Quando se refere ao termo qualidade, faz-se referência à propriedade ou conjunto de propriedades inerentes a algo que permitem julgar seu valor; no caso do café, as propriedades mais importantes para definir sua qualidade são sua aparência física e seu sabor. As diferenças encontradas em sabor são devidas à composição química dos grãos de café, em função das características genéticas das diferentes espécies e cultivares, condições ambientais, armazenamento, pós-colheita, torrefação, processos de extração, método de preparação e suas interações, que em conjunto determinam a qualidade da bebida (SCHOLZ et al., 2013).

O café por ser uma bebida altamente consumida também é bastante estudada em aspectos tanto de qualidade e compostos químicos assim como sua interação com o consumidor. Estudos epidemiológicos recentes (BAKURADZE et al., 2014) sugerem que o café pode reduzir os riscos de enfermidades degenerativas como diabetes tipo 2, enfermidades cardiovasculares e certos tipos de câncer, efeitos atribuídos na maior parte à capacidade antioxidante do café e à ajuda que oferece para redução de peso corporal.

Dentre os compostos químicos mais estudados no café encontra-se a cafeína, alcaloide presente de forma natural no café, a qual segundo Trugo (1984; citado por FARAH et al., 2006) é responsável pelo gosto amargo da bebida e tem uma correlação positiva com a qualidade final. Os ácidos clorogênicos são responsáveis pela pigmentação do café, participam na formação do aroma e tem-se atribuído a eles as características adstringentes, de acidez, metálicas, amargas, além de propriedades antioxidantes (FARAH et al., 2005; FARAH et al., 2008; MARÍN et al., 2008). De outro lado, os açúcares desempenham um importante papel durante o processo de torrefação uma vez que participam da reação de Maillard conduzindo à formação do aroma, a

sacarose se correlaciona com a qualidade global da bebida, assim como os lipídios e proteínas têm relação como o atributo de corpo (RIBEIRO et al., 2011).

No entanto, pesquisas sobre o consumo de café e seus efeitos na saúde humana, citadas por Nawrot et al. (2003), relatam outros aspectos sobre a cafeína, composto com maior dualidade; primeiro, porque é conhecida amplamente sua propriedade estimulante do sistema nervoso central o qual é uma das principais causas que promovem o consumo de café nas pessoas; e segundo, tem-se relacionado o consumo de cafeína em altas concentrações, com problemas de saúde tais como arritmia cardíaca, excitação, náuseas e acidez gástrica, assim como efeitos negativos sobre a tensão pré-menstrual, na gravidez, promovendo problemas de infertilidade e até algum tipos de câncer.

Outros estudos relatam que a cafeína apresenta atividade antioxidante e por conseguinte protege os seres humanos contra problemas de saúde associados com o estresse oxidativo, apresenta efeitos protetores no desenvolvimento da enfermidade de Alzheimer, tem efeito protetor no cristalino dos olhos frente a danos fotoquímicos e sua atividade antioxidante é semelhante ao de glutatona, e muito mais elevada que do ácido ascórbico (LEÓN-CARMONA; GALANO, 2011).

Na atualidade os estudos permitem que os consumidores tenham maior conhecimento das vantagens que pode ter o consumo do café, porém tem-se também um incremento no consumo de café descafeinado, a principal causa por restrições médicas. Além disso, as pessoas que tem restrição de consumo de cafeína, mas gostam da bebida de café e tem como hábito seu consumo, desejam continuar sentindo toda a qualidade da bebida, sem a estimulação ocasionada pela cafeína. Em acordo, cafés com baixas percentagens de cafeína são procurados como alternativas de consumo para satisfazer a necessidade deste produto (TOCI; FARAH; TRUGO, 2006).

O processo de descafeinação é realizado sobre os grãos crus inteiros (café matéria prima), antes do processo de torrefação. A maioria dos métodos de descafeinação existentes utiliza solventes orgânicos para extração da cafeína, como diclorometano, clorofórmio, álcool, acetona e outros, sendo o diclorometano o mais utilizado no Brasil (RAMALAKSHMI et al., 1999; MACHMUDAH et al., 2011).

Durante a extração da cafeína a perda de outros componentes é muito provável; no estudo realizado por Toci et al. (2006) em amostras de café arábica e robusta, encontraram que a extração da cafeína com diclorometano teve como efeito as perdas de outros compostos químicos, tais como ácidos clorogênicos, sacarose, trigonelina e proteínas, fato este que diminuiu sua qualidade comparado com o café não descafeinado.

Existe também uma crescente preocupação sobre o uso de agentes químicos nestes processos, para os quais se procuram processos ecologicamente mais amigáveis e naturais, dentre os quais está a extração com água como solvente. A extração com água é empregada por quase 25% da indústria mundialmente dedicada a este ramo e pode combinar processos de alta pressão, altas temperaturas e diferentes tempos de processamento (HEILMANN, 2001). Outra combinação interessante para o processo de extração de cafeína com água é a utilização do ultrassom de alta intensidade; segundo Huamaní-Meléndez (2012), este processo mostrou resultados satisfatórios especialmente na redução do tempo de processamento e aumento do coeficiente de difusão de cafeína nos grãos de café.

Embora existam vários estudos sobre a composição química do café matéria prima, no entanto, pouco é conhecido sobre a composição do café descafeinado, principalmente em relação aos compostos bioativos que conferem benefícios à saúde e que são importantes para a qualidade final da bebida de café.

Portanto, em vista do alto consumo de café, da importância como fonte de compostos bioativos na dieta e do crescente mercado do café descafeinado de boa qualidade, este estudo tem por objetivo avaliar o efeito do processo de extração de cafeína empregando água como solvente com auxílio de ultrassom sobre a composição de compostos químicos precursores de “flavor” em café arábica, e desta maneira encontrar relações entre compostos químicos e atributos sensoriais presentes no café descafeinado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do processo de extração de cafeína usando água como solvente e sob efeito de ultrassom de alta intensidade sobre os teores de compostos químicos e sobre a qualidade sensorial.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar fisicamente os grãos de café matéria prima antes e após o processo de descafeinação.
- Quantificar e avaliar os compostos químicos (cafeína, ácidos clorogênicos, lipídios e açúcares) relacionados com a qualidade em amostras de café matéria prima e café descafeinado pelos métodos de extração com solvente diclorometano, extração com água e por extração com água auxiliado por ultrassom.
- Determinar o perfil sensorial da bebida do café descafeinado por extração com água e auxílio de ultrassom e comparar com bebida obtida de café não descafeinado.
- Correlacionar os dados do perfil sensorial com os dados de composição química do café.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

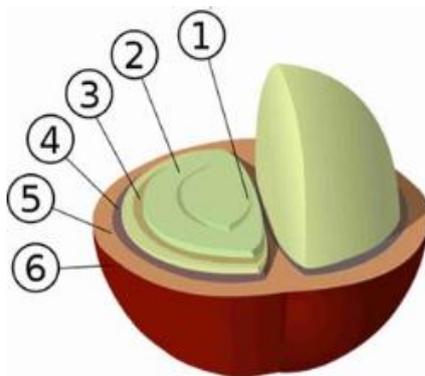
3.1 Café

O café é a bebida mais popular do mundo, depois da água, com mais de 400 bilhões de xícaras consumidas anualmente e em termos de valor financeiro é o produto agrícola mais importante depois do petróleo. Os líderes mundiais na produção de café são o Brasil, Vietnã, Indonésia e Colômbia, enquanto os maiores consumidores são os EUA, Alemanha, Japão, Itália e França (ICO, 2013).

O café pertence à família Rubiácea e gênero *Coffea*. Existem aproximadamente 60 espécies de café, das quais somente dez (10) são cultivadas no mundo e dentre estas as mais importantes comercialmente são *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café robusta) representando respectivamente 70 e 30% do mercado mundial. No Brasil, a produção total (arábica e robusta) foi de 45,35 milhões de sacas de 60 kg para a safra 2014, das quais 71,2% foi de café arábica, sendo o estado de Minas Gerais o maior produtor com 53,26% da produção de café arábica beneficiado (CONAB, 2014). As vendas de café matéria prima são centralizadas no país de origem, no mercado de ações dos países importadores ou nos mercados de New York e/ou Londres e a qualidade do café varia de acordo com o mercado para o qual é dirigido o produto (FERIA-MORALES, 2002).

A estrutura do fruto de café é composta pelo epicarpo, mesocarpo e o endocarpo, este conhecido como pergaminho, que envolve a semente a qual tem um embrião e está coberto pelo espermoderma (Figura 1).

Figura 1. Estrutura do fruto de café (LEON, 2000)



- (1) **Embrião:** localizado na superfície convexa da semente, orientado para o extremo em forma pontiaguda; (2) **Endosperma:** a semente propriamente constituída; (3) **Espermoderma:** película prateada que envolve a semente; (4) **Endocarpo:** pergaminho ou casca que envolve a semente com a película prateada; (5) **Mesocarpo:** mucilagem ou baba, de consistência gelatinosa e de cor cremosa; (6) **Epicarpo:** casca ou polpa, de cor vermelha ou amarela em seu estado maduro, primeira capa que envolve todas as demais partes do fruto.

Os dois métodos básicos de transformação do café cereja para a obtenção de café pergaminho são: por “via seca”, chamado natural e por “via úmida”, chamado assim porque o café é lavado (CLIFFORD, 1985). No método seco, as cerejas são expostas ao sol diretamente, no entanto, pela via úmida, o processo consiste primeiro em uma seleção de grãos maduros, dos quais é retirada a polpa (mecanicamente) para depois serem fermentados (para retirar mucilagem ou baba), seguido de lavagem e secagem. Nos dois processos de beneficiamento, o café deve ser secado até umidade aproximada entre 10 e 12%. Para obter o grão de café matéria prima se realizam vários processos como o debulhado, onde é retirada a casca ou pergaminho do café, limpeza, onde são retirados os grãos com defeitos e a classificação que se baseia nas características físicas do grão (tipo, cor e peneira) e sensoriais da bebida a qual é realizada pela prova de xícara por pessoas treinadas denominadas de julgadores ou catadores de café.

3.1.1 Classificação do café beneficiado

As principais classificações do café, de acordo com a normativa nº 8 do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003), baseiam-se no número de defeitos e pela qualidade da bebida:

3.1.1.1 Classificação por tipo: número de defeitos

Essa forma de classificação é baseada na "Tabela Oficial Brasileira de Classificação". A análise é feita através de uma amostra de 300 g de grãos, os quais são separados de acordo com os defeitos. O café matéria prima pode ser classificado pelo número de defeitos, que dependendo da quantidade presente na amostra, terá uma equivalência a qual representa o tipo de café matéria prima (Apêndice 1). As definições para os defeitos são:

- a) Grão preto: grão ou pedaço de grão de coloração preta opaca.
- b) Grão ardido: grão ou pedaço de grão que apresenta a coloração marrom em diversos tons.
- c) Marinheiro: grãos que não foram beneficiados.
- d) Concha: grão em forma de concha, resultante da separação de grãos imbricados oriundos da fecundação de dois óvulos em uma única cavidade do ovário.
- e) Coco: grão que não teve a casca retirada no beneficiamento.
- f) Grão mal granado: grão com formação incompleta apresentando-se com pouca massa e, às vezes, com a superfície enrugada.
- g) Grão brocado: grão danificado pela broca do café, apresentando um ou mais orifícios limpos ou sujos.

3.1.1.2 Classificação pela bebida

O café brasileiro apresenta uma escala de classificação para a bebida de acordo com a espécie; para café arábica é denominado como grupo I com 7 (sete) subgrupos, e, para café robusta é denominado grupo II com 4 (quatro) subgrupos. Na Tabela 1 são apresentadas as categorias e sua descrição sensorial.

Tabela 1. Classificação do café de acordo com a bebida e grupo ao que pertencem (BRASIL, 2003).

Grupo	Tipo	Subgrupo	Descrição
Arábica: grupo I	Bebidas finas	Estritamente mole	Café que apresenta em conjunto, todos os requisitos de aroma e sabor mole, porém mais acentuados.
		Mole	Café que apresenta aroma e sabor agradável, brando e adocicado.
		Apenas mole	Café que apresenta sabor levemente doce e suave, mas sem adstringência ou aspereza de paladar.
		Duro	Café que apresenta sabor acre, adstringente e áspero, porém não apresenta paladares estranhos.
	Bebidas fenicadas	Riado	Café que apresenta leve sabor, típico de iodofórmio.
		Rio	Café que apresenta sabor típico e acentuado de iodofórmio.
		Rio zona	Café que apresenta sabor muito acentuado assemelhado ao iodofórmio ou ao ácido fênico, sendo repugnante ao paladar.
Robusta: grupo II		Excelente	Café que apresenta sabor neutro e acidez mediana.
		Boa	Café que apresenta sabor neutro e ligeira acidez
		Regular	Café que apresenta sabor típico de robusta sem acidez.

3.2 Composição Química do Grão de Café e Relação com Qualidade

O café é considerado um dos produtos de consumo mais complexos, não somente pelo ponto de vista químico devido à quantidade de compostos que o conformam, mas também, pelas reações e interações que ocorrem em todas as etapas do processamento iniciando no cultivo passando pela colheita, pós-colheita, torrefação, moagem e outras etapas até a preparação da bebida. As diferenças nestas variáveis causam a formação de diferentes compostos químicos

importantes no grão de café cru, torrado e na bebida subsequentemente que alteram a qualidade sensorial.

Em termos da composição, os compostos voláteis e não voláteis têm grande influência sobre a percepção de sabor e especificamente são os responsáveis da aceitação final do consumidor. O conhecimento da composição química de compostos que contribuem para o sabor do café é importante, porém, informação química sem informação sensorial de boa qualidade não tem muita eficácia, porque é difícil elucidar a verdadeira contribuição de cada composto ou grupos de compostos envolvidos no sabor (SUNARHARUM et al., 2014; CLIFFORD, 1985).

Segundo Scholz et al. (2013) as características genéticas de espécie (arábica ou robusta), cultivar, condições ambientais (origem), armazenamento, torrefação, processos de extração e método de preparação determinam a qualidade da bebida e segundo Flament et al. (2002), os compostos químicos presentes no grão têm relação direta com algum atributo sensorial e suas diferenças são utilizadas para definir o mercado final do café matéria prima. Por exemplo, a maioria do café arábica é utilizado no mercado de café matéria prima e torrado, no entanto, os cafés da espécie robusta sejam empregados amplamente no mercado de cafés expressos e solúveis devido a que oferecem maior corpo e robustez na bebida pela presença de maior conteúdo de sólidos solúveis principalmente, isso devido às diferenças na composição química das duas espécies.

As espécies *C. arabica* e *C. canephora*, de maior produção e consumo no mundo, são contrastantes pela composição química (Tabela 2) e por conseguinte, na percepção sensorial. Uma das maiores diferenças encontra-se na cafeína, o café robusta pode atingir conteúdos de até 2,8 g/100 g de matéria seca e para o café arábica tem-se relatos de conteúdos desde 1,6 até 0,76 g /100 g de matéria seca (SILVAROLLA et al., 2004), sendo estes últimos denominados “cafés descafeinados naturalmente”; outros compostos que fazem diferença são os lipídios e sacarose que são maiores na espécie arábica, os quais estão associados com bebidas mais suaves e aromáticas (CABALLERO et al., 2003).

Aproximadamente 800 compostos têm sido relacionados ao aroma do café torrado, sendo que 80 a 85% referem-se aos compostos heterocíclicos; outros compostos como os alifáticos, alicíclicos e aromáticos também contribuem para o aroma, só que em menor escala. Destes compostos, que são formados após a torrefação, os que mais contribuem para o sabor e aroma da bebida são os pirróis, os furanos, as piridinas e as pirazinas. Dentre os precursores destes compostos estão açúcares, aminoácidos, peptídeos, trigonelina, ácidos clorogênicos, ácidos orgânicos, ácidos carboxílicos, lipídios e carotenoides (BUFFO; CARDELLI-FREIRE, 2004).

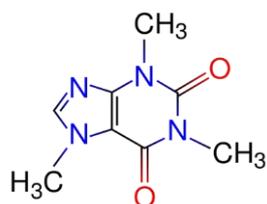
Tabela 2. Conteúdo de alguns compostos químicos para *C. arabica* e *C. canephora* em café matéria prima (CABALLERO et al., 2003).

Composto	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>
	g/100 g matéria seca	
Alcalóides		
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelína	1	0,7
Ácidos:		
Clorogênico total	6,5	10
Alifáticos	1	1
Quínico	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8	4
Redutores	0,1	0,4
Outros:		
Polissacarídeos	44	48
Lignina	3	3
Pectina	2	2
Proteína	11	11
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídios	16	10
Cinzas (41% corresponde a K)	4,2	4,4

3.2.1 Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina; Figura 2) é uma das três metilxantinas presentes no café juntamente com a teofilina e teobromina. Este alcaloide atua como estimulante do sistema nervoso central, inodoro, de cor branca e solúvel em água, possui um sabor amargo bastante característico que contribui com a percepção de amargor, corpo e força do sabor na bebida do café (BUFFO; CARDELLI-FREIRE, 2004; CLARKE; MACRAE, 1985).

Figura 2. Estrutura química da cafeína.



A cafeína isolada é considerada uma droga, sendo o estimulante mais usado mundialmente em diversos medicamentos, fármacos e bebidas energéticas. Embora não possua valor nutricional e tem sido considerada um ergogênico natural, pois está presente em diversos produtos que são normalmente consumidos como café, chá, chocolate, cacau e também adicionado em alguns refrigerantes (cerca de 10 mg/100 mL) e energéticos (alcançando 34 mg/mL) (MACHADO, 2006).

O conteúdo de cafeína no grão regular depende principalmente da espécie, apresentando valores médios de 1,2% (0,76 – 1,7%) e 2,2 % (1,16 – 3,27%) para arábica e robusta respectivamente. Em café preparado, os níveis de cafeína variam entre 29 e 176 mg/xícara (média 74 mg/ xícara) variando com respeito à concentração, preparação e solubilidade do café, entre outros fatores (SPILLER, 1997). No entanto, em cafés solúveis em pó alcança níveis de 3,1 a 3,9 g/100g matéria seca, e, após preparado estima-se um conteúdo médio de cafeína de 60 mg/xícara de 150 ml (faixa de 30 – 120 mg/xícara). O conteúdo de cafeína em café descafeinado solúvel é de 0,12 g/100 g matéria seca, equivalente a 3 mg/xícara aproximadamente (IFIC-USDA, 2007).

Para cafés solúveis comerciais foi relatada concentração na faixa de 1,6 a 3,2 g de cafeína /100 g matéria seca e maior variabilidade (2,84 a 5,82 g de cafeína /100 g matéria seca) foi descrita com produtos formulados com grande variação nas condições de matéria-prima (espécie de café) e diversidade nas condições de processo (grau de torra e extração); para café solúvel descafeinado foram relatadas concentrações entre 0,06 a 0,24 g de cafeína /100 g matéria seca (MARCUCCI et al., 2013).

Segundo Heckman et al. (2010), os valores de cafeína em diferentes tipos de bebidas padronizadas para uma quantidade de 8 fl. oz (236,5 mL aproximadamente) apresentam grandes diferenças (Figura 3), e de acordo com esses valores, uma bebida de café (sem açúcar) contém 135 mg de cafeína /8 fl. oz, mais comumente servida nos Estados Unidos em 150 a 200 mL, equivalente a uma ou duas xícaras de café. No caso de café expresso, que tem 600 mg de cafeína /8 fl. oz, tradicionalmente de 20 a 40 mL de bebida extraídos num tempo médio de 25 segundos sob pressão e temperatura mais elevadas, a equivalência seria tomar de 6 – 11 xícaras do produto.

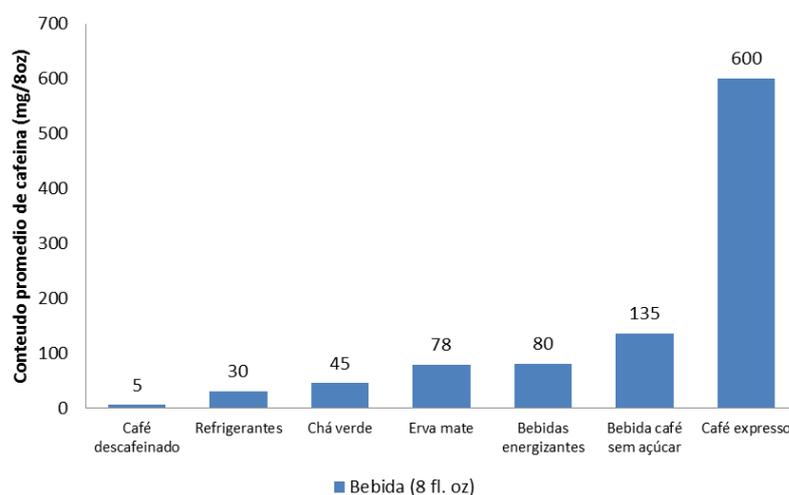
Em relação com a ingestão da cafeína, estudos em humanos têm demonstrado que o consumo moderado (<400 mg/dia) de cafeína não apresenta riscos para a saúde para a maioria dos consumidores, além de haver relatos de que a cafeína apresenta atividade antioxidante e, por conseguinte protege os seres humanos contra problemas de saúde associados com o estresse oxidativo, apresenta efeitos protetores no desenvolvimento da enfermidade de Alzheimer, tem

um efeito protetor no cristalino dos olhos frente a danos fotoquímicos e sua atividade antioxidante é semelhante ao de glutathione e muito mais elevada do que a do ácido ascórbico (LEÓN-CARMONA; GALANO, 2011).

Esta substância causa o aumento da taxa metabólica, o relaxamento da musculatura lisa dos brônquios, do trato gastrointestinal, do trato biliar, e de partes do sistema vascular (BRENELLI, 2003). Gera redução da fadiga e um aumento da capacidade de alerta, e também, melhora no desempenho de atividades que necessitam maior vigilância (DE MARIA, MOREIRA, 2007).

Também a cafeína é conhecida amplamente pela sua propriedade estimulante no sistema nervoso central e cardíaco. O consumo em altas concentrações pode causar efeitos indesejáveis como arritmia cardíaca, excitação, náuseas e acidez gástrica em algumas pessoas (ARAGÃO et al., 2005). Alguns estudos demonstram que grandes quantidades de cafeína têm efeitos negativos sobre a tensão pré-menstrual, na gravidez, promovendo problemas de infertilidade e até alguns tipos câncer (NAWROT et al., 2003).

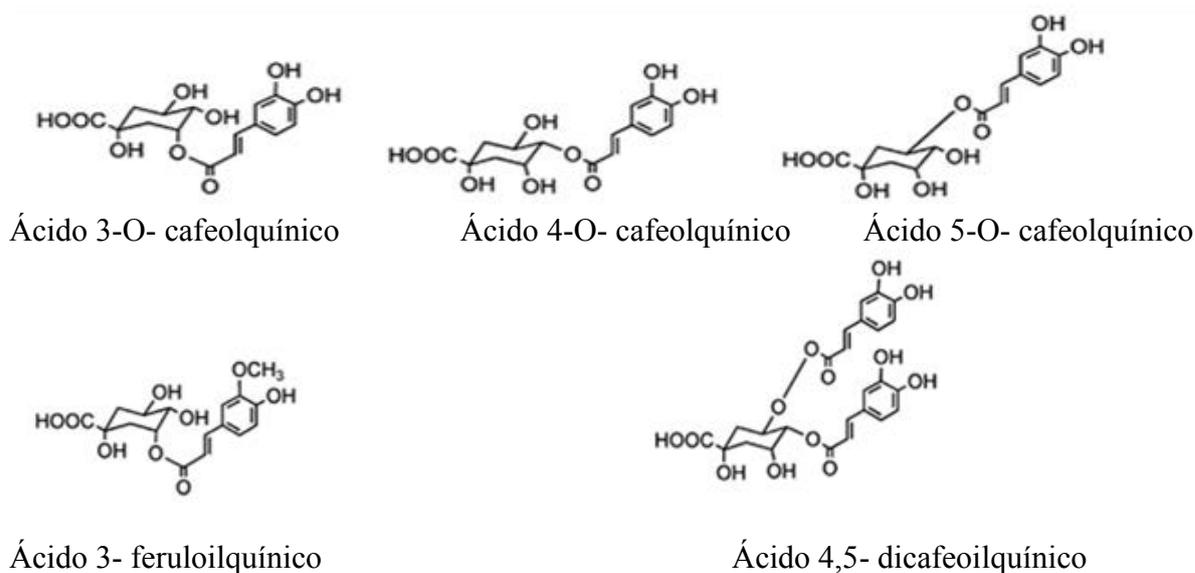
Figura 3. Comparação do conteúdo de cafeína em bebidas (mg/ 8 fl.oz), modificado de Heckman et al. (2010).



3.2.2 Ácidos Clorogênicos (ACG)

Os ácidos clorogênicos (ACG, Figura 4) pertencem ao grupo dos compostos de ésteres fenólicos os quais representam de 6 – 12% da massa total de café (DUARTE et al., 2010; MARÍN et al., 2008).

Figura 4. Estrutura química dos ácidos clorogênicos mais importantes em café



Entre os ACG existem pelo menos treze isômeros principais os quais podem ser agrupados em 5 (cinco) grupos, segundo estudo realizado por Clifford (1979), e podem ser apresentados em ordem decrescente da porcentagem do conteúdo de ácidos clorogênicos totais, assim:

- Ácidos cafeoilquínicos (CQA) são ésteres do ácido cafeico e ácido quínico, sendo o mais abundante o ácido 5 Cafeoilquínico (5-CQA) o qual representa 60% dos ácidos clorogênicos totais.
- Ácidos dicafeoilquínicos (di-CQA) são os ésteres envolvendo dois resíduos de ácido cafeico ligados ao mesmo resíduo de ácido quínico.
- Ácidos feruloilquínicos (FQA) são ésteres do ácido ferúlico e quínico, são os ésteres monometil do CQA.
- Ácidos p-coumaroilquínicos (CoQA) são ésteres do ácido p-coumárico (ácido 4-hidroxicinâmico) com ácido quínico.
- Ácidos cafeoilferuloilquínicos (CFQA) são resíduos de ácido cafeico em um resíduo de ácido ferúlico ligados ao mesmo resíduo de ácido quínico. São ésteres monometil do di-CQA.

Ky et al. (2001) encontraram que os isômeros CQA, di-CQA e FQA representam respectivamente 67, 20 e 12% sobre a massa seca aproximadamente do total de ACG determinados em 38 amostras de *C. canephora*, provenientes do Quênia e Etiópia; comparado com 80, 14 e 5%, respectivamente, do total do conteúdo de ACG para a espécie *C. arabica* L.

da Costa de Marfim, Guiné, Camerão, Congo e a República Africana Central. O restante 1% corresponde aos outros isômeros da família dos ácidos clorogênicos (Tabela 3).

Os ácidos clorogênicos são os responsáveis pela pigmentação do café, participam na formação do aroma, atribuem-se para as características adstringentes metálicas e amargas da bebida e adicionalmente apresentam um grande potencial como antioxidante para a saúde humana (BUFFO; CARDELLI-FREIRE, 2004; DUARTE et al., 2010; FARAH et al., 2005).

Os ácidos clorogênicos constituem os polifenólicos mais abundantes presentes nas plantas e alimentos derivados delas, sendo o café uma das mais ricas fontes de ácidos clorogênicos na dieta humana em comparação com outras bebidas (CLIFFORD, 1999, 2000). Uma xícara de café Arábica (200 mL) contém de 70 a 200 mg de ácidos clorogênicos, enquanto que uma de café robusta contém de 70 a 350 mg (CLIFFORD, 1999).

Tabela 3. Ácidos clorogênicos de maior importância em café arábica e robusta (matéria prima) (Ky et al, 2001).

Ácidos clorogênicos			
Composto	Nome IUPAC	Arábica %	Robusta %
Ácidos cafeoilquínicos	CQA	80%	67%
Ácido 3-cafeoilquínico	3- CQA		
Ácido 4-cafeoilquínico	4- CQA		
Ácido 5-cafeoilquínico	5- CQA		
Ácidos dicafeoilquínicos	di-CQA	14%	20%
Ácido 3-4 dicafeoilquínico	3,4-diCQA		
Ácido 3-5 dicafeoilquínico	3,5-diCQA		
Ácido 4-5 dicafeoilquínico	4,5-diCQA		
Ácidos Ferúlicos	FA	5%	12%
Ácidos Feruloilquínicos	FQA		
Ácidos 3-feruloilquínico	3-FQA		
Ácidos 4-feruloilquínico	4-FQA		
Ácidos 5-feruloilquínico	5-FQA		

Devido à instabilidade térmica, há relato de que cerca de 93% dos ACG são degradados com torras escuras dando lugar à formação de substâncias fenólicas que contribuem para o sabor amargo da bebida e compostos aromáticos como fenóis que não são desejados para a qualidade final da bebida (FARAH et al., 2006). Adicionalmente, os ACG participam na formação da cor através de sua incorporação na estrutura das melanoidinas (FARAH; DONANGELO, 2006). Por outro lado, Flament et al. (2002) relacionaram esta degradação com a produção de ácido

quinóico e cafeico em café torrado, ambos compostos associados com o incremento da adstringência e corpo da bebida.

Segundo Melo e Mazzafera (2004, citado por VIGNOLI, 2009), os ácidos clorogênicos têm associação direta com a acidez percebida na bebida, e os conteúdos dos mono-isômeros e di-isômeros estão estritamente relacionados com a qualidade final.

O conteúdo de ACG no café matéria prima varia segundo a espécie (Tabela 3), o grau de maturação, do ambiente onde o café é plantado, da altitude e a presença ou ausência de sombra no cultivo (SOLIS et al., 2004), ou do tipo de pós-colheita utilizada (seco, semi-seco ou úmido). Por exemplo, no estudo realizado por Duarte et al. (2010) foram comparados os conteúdos dos ACG em café arábica do Brasil processados por via úmida e semi-seca (café despulpado e secado diretamente), encontrando conteúdos médios para café processado por via úmida de 4,94; 0,94 e 0,32 g/100 g (ms), respectivamente para CQA, di-CQA e FQA e 6,08 g/100 g (ms) para ACG totais; enquanto que para café processado por via semi-seca os conteúdos variaram entre 4,70 g/100 g (ms) para CQA, seguido por di-CQA com 0,98 g/100 g (ms) e FQA com 0,30 g/100 g (ms), para um total de ACG totais de 5,8 g/100 g (ms), constatando-se que o método úmido produz um pequeno incremento no conteúdo dos ACG totais nas amostras, atribuído a perdas de outros compostos solúveis na água por lixiviação no processo de lavagem e fermentação.

Com respeito à atividade antioxidante, Morishita e Kido (1995) relatam a potencial contribuição dos ácidos clorogênicos do café pelo uso do sistema de sequestro de radicais (DPPH) e peroxidação do ácido linoleico, mediado pelo ânion superóxido; enquanto que Moreira et al. (2005) encontraram forte correlação entre os ácidos clorogênicos, particularmente os isômeros 3,4 e 5-CQA, e a atividade redutora de ferro, avaliada pelo método FRAP (Ferring Reducing Antioxidant Power) (VIGNOLI, 2009).

3.2.3 Lipídios

Os lipídios são compostos orgânicos heterogêneos, funcionam como reserva de energia e manutenção dos processos celulares vitais, caracterizam-se pela alta solubilidade em solventes orgânicos apolares e baixa solubilidade em água. São estocados na forma de triacilgliceróis e são hidrolisados a ácidos graxos e glicerol por lipases. De acordo com Folstar (1985), no café os lipídios estão presentes, substancialmente, no endosperma e pequena quantidade de ceras encontra-se na camada externa do grão de café matéria prima beneficiado, principalmente na forma de triglicerídeos (75,2%), ésteres de alcoóis diterpênicos e ácidos graxos (18,5%), alcoóis

diterpênicos (0,4%), ésteres de esteróis (3,2%), esteróis (2,2%), tocoferóis (0,05%), fosfatídeos (0,1 a 0,5%) e derivados de triptamina (0,8%).

A fração relativamente grande insaponificável é rica em diterpenos da família kaurano, principalmente cafestol, caveol e 16-o-metilcafestol, que cada vez recebem mais atenção devido aos diferentes efeitos fisiológicos e seu efeito na saúde humana, como a redução da genotoxicidade de vários agentes carcinógenos ajudando na prevenção de certos tipos de câncer (CAVIN et al., 2002); além disso, o 16-o-metilcafestol foi relatado como um possível indicador para identificar a presença de café robusta em misturas de café matéria prima comercial para efeitos de rastreabilidade e autenticidade do café (SPEER; KOLLING-SPEER, 2006).

Dias et al. (2014) reportaram que a quantidade total de lipídios aumenta durante a torra, especialmente para a espécie arábica indicando uma alta suscetibilidade ao calor nesta espécie, com valores para café torrado entre 4,1 a 14,1 g/100 g para café arábica e 3,2 a 8,3 g/100 g para café robusta durante o processo de torra avaliado até 10 minutos. Para a fração correspondente de caveol e cafestol dos lipídios, observaram que são instáveis sob aquecimento pela formação de produtos de degradação a formas desidratadas durante a torrefação após 8 minutos de processamento. No entanto, a quantidade total de caveol e cafestol por 100 g de amostra (ms) permaneceram constantes durante o processo de torra devido ao incremento na concentração de lipídios. Este comportamento permite o uso destes diterpenos como possível discriminantes de espécies de cafés arábica e robusta em misturas de café torrado.

Os lipídios desempenham um papel importante como precursores do aroma, também têm sido relacionados aos cafés com boa acidez e com respeito às espécies o conteúdo lipídico médio de café arábica matéria prima é de 15% em base seca, enquanto o café robusta contém muito menos, em torno de 10%. Durante a torrefação, a cafeína e os lipídios permanecem praticamente sem mudanças (MARTÍN et al., 2001), neste processo os lipídios migram nas camadas do grão e oferecem proteção mecânica recobrando as estruturas internas formando uma camada que impede a volatilização e perdas de aromas os quais ficam retidos na estrutura celular dos grãos torrados (CLIFFORD; WILSON, 1985; PIMENTA, 2003). Segundo Amorim (1972) os lipídios presentes nos grãos de café durante o processo de torra atuam como peneira seletiva na retenção das substâncias aromáticas do grão, melhorando a qualidade do produto; em conclusão bebidas de cafés com maior teor de lipídios poderão apresentar melhores sabores (FERNANDES et al., 2003).

3.2.4 Carboidratos

Os carboidratos, além de suas funções estruturais de reserva e proteção nas plantas são também utilizados como fonte de energia e carbono e são classificados em função do número de átomos de carbono que possuem. De acordo com Martins et al. (2005), os carboidratos podem ser agrupados em monossacarídeos (glucose e frutose), oligossacarídeos (sacarose, maltose e lactose) e polissacarídeos (amido e celulose).

Os carboidratos totais representam aproximadamente 50% em base seca (g/100 g matéria seca) do conteúdo de compostos químicos do café matéria prima, sendo a sacarose o principal carboidrato de baixo peso molecular e o teor de monossacarídeos é relativamente baixo. Os valores publicados (Tabela 4) mostram grande variação entre as espécies de café, embora, em geral, café arábica tende a conter cerca do dobro de sacarose que o café robusta variando de 2% a 5% para robusta e 5% a 8,5% para arábica (CLIFFORD, 1985; citado por BRADBURY, 2001).

Tabela 4. Principais carboidratos em grãos de café arábica e robusta (matéria prima) (CLIFFORD, 1985; citado por BRADBURY, 2001).

Tipo	Estrutura	Arábica (%bu)	Robusta (%bu)
Monossacarídeos	Frutose, glicose, galactose, arabinose (traços)	0,2 – 0,4	0,5 – 0,7
Oligossacarídeos	Principalmente Sacarose	5,1 – 8,6	2,2 – 6,6
Galactomananos	Cadeias de manose unidas por ligações β -(1-4) com baixo grau de substituição, pouco solúveis.	22	22
Proteína Arabinogalactânica	Componente estrutural da parede celular, solúvel em água.	14 -15	16 - 17
Celulose	Componente estrutural da parede celular, não solúvel	8	8
Hemicelulose	Principalmente glucano com ramnose (0,3%), xilose (0,2%).	Traços	Traços

Os monossacarídeos mais comuns são as pentoses e as hexoses (glucose, frutose, galactose e manose) e geralmente têm sabor adocicado, já os dissacarídeos são açúcares constituídos por ligação glucosídica de 2 monossacarídeos com desprendimento de uma molécula de água. Esses têm moléculas relativamente pequenas, solúveis em água, razão pela qual interferem, assim como os monossacarídeos, no equilíbrio osmótico das células, também, considerados a principal forma de transporte dos carboidratos. Por sua vez, os polissacarídeos

são carboidratos formados pela união de mais de dez moléculas monossacarídeas constituindo um polímero. Esses açúcares são insolúveis em água, não alteram o equilíbrio osmótico das células e prestam-se à função de armazenamento de energia (HINCHA et al., 2007).

O processo de torrefação favorece a degradação e despolimerização dos polissacarídeos gerando diversos açúcares de baixo peso molecular os quais contribuem para a doçura da bebida, atributo de sabor desejado nos cafés especiais. Este processo de degradação é proporcional à quantidade de polissacarídeos presentes no grão; assim, para maiores concentrações, mais intensa vai ser a formação de compostos aromáticos e de sabor característicos do café de boa qualidade (MENDONÇA et al., 2007).

A sacarose em grãos de café é rapidamente degradada na torrefação, os primeiros produtos de reação são o açúcar invertido, frutose e glucose, bem como 1,6-anidro-glucose, arabinose e eritritol (2*R*,3*S*-butane-1,2,3,4-tetraol). Estes produtos de reação primários podem reagir de diferentes maneiras, segundo Saath (2010):

- **Fragmentação:** para formar produtos de baixo massa molecular, tais como os ácidos alifáticos, destacando-se o ácido fórmico, acético, glicólico e láctico.
- **Desidratação (caramelização):** para formar vários compostos heterocíclicos tais como hidroximetilfurfural. Muitos compostos desta classe são voláteis e trazem contribuição importante para o aroma de café. Alguns destes compostos também são reativos e podem polimerizar para formar moléculas do tipo melanoidinas responsáveis pela coloração castanha dos grãos torrados.
- **Interação com aminoácidos ou proteína resultando em produtos da reação de Maillard:** podem ser tanto poliméricas (melanoidinas) ou de baixo peso molecular. Estes últimos são importantes contribuintes para o sabor do café assim como para formação de compostos aromáticos voláteis, ou compostos não voláteis que contribuem para o gosto da bebida. Alguns produtos da reação de Maillard também são responsáveis pela cor castanha do produto.

De Maria et al. (1996) sugere que além da sacarose conferir certa doçura à bebida, em combinação com altos níveis de açúcares redutores (glucose, frutose, lactose e maltose), melhora a qualidade da bebida do café e têm uma relação positiva com o atributo acidez.

Em outro estudo realizado por Silwar e Lullmann (1988), utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para determinar o perfil de carboidratos de baixo peso molecular em 20 amostras de café matéria prima de 13 países produtores (Tabela 5), mostrou-

se que, além de variar o conteúdo conforme a espécie, também varia em relação à origem; para o café arábica o conteúdo variou entre 6,25 a 8,45% (ms) e para robusta entre 0,9 a 4,85% (ms); porém este último com maior conteúdo de açúcares redutores livres. As origens de cafés com maiores conteúdos de sacarose e açúcares totais foram Colômbia e Quênia e com menor conteúdo o café robusta da Indonésia e Costa do Marfim. Os autores também reportaram que o conteúdo de açúcares em café matéria prima da espécie arábica contem de 90 a 99% de sacarose; no entanto, para robusta a concentração pode atingir a 42% de sacarose do total de açúcares.

Tabela 5. Conteúdo de mono e dissacarídeos (g/100 g matéria seca) em café cru das espécies arábica e robusta. Adaptado de Silwar e Lullmann (1988).

Café /origem Arábica	Sacarose	Frutose	Glicose	Manose	Arabinose	Ramnose	Total
	g/100 g matéria seca						
Colômbia	8.20	0.15	<0.01	ND	<0.01	ND	8.35
Colômbia	8.30	0.07	0.30	ND	0.05	ND	8.72
Salvador	7.30	0.02	<0.01	ND	0.09	0.02	7.43
Brasil	6.65	0.15	<0.01	0.02	0.15	ND	6.87
Brasil	6.30	0.15	<0.01	0.10	0.07	ND	6.62
Quênia	8.45	0.02	<0.01	<0.01	0.07	0.01	8.55
Quênia	7.05	0.03	<0.01	0.06	0.07	ND	7.21
Tanzânia	7.55	0.20	0.45	0.08	0.05	ND	8.33
Etiópia	6.30	0.40	0.40	ND	<0.01	ND	7.10
Etiópia	6.25	0.25	0.45	ND	0.04	ND	6.99
Nova Guiné	7.70	0.07	<0.01	ND	0.06	0.01	7.84
Índia oriental	6.50	0.04	<0.01	ND	0.10	ND	6.64
Robusta	Sacarose	Frutose	Glicose	Manose	Arabinose	Ramnose	Total
Madagascar	3.90	0.25	<0.01	ND	0.12	0.02	4.29
Cameron	3.20	0.30	<0.01	ND	0.09	0.01	3.60
Costa de Marfim	3.40	0.35	0.20	ND	0.09	0.02	4.06
Costa de Marfim	0.90	0.55	0.50	ND	0.15	<0.01	2.10
Indonésia	1.25	0.25	<0.01	ND	0.05	0.01	1.56
Indonésia	3.00	0.20	0.35	0.06	0.07	<0.01	3.68
Filipinas	4.00	0.40	0.35	0.02	0.10	<0.01	4.87
Filipinas	4.85	0.35	0.50	ND	0.04	<0.01	5.74

ND= não detectado

Termicamente, os polissacarídeos presentes no grão cru são bastante estáveis, enquanto que os monossacarídeos são instáveis. Durante o processo de torra, parte dos monossacarídeos é degradada, sendo, a sacarose transformada em produtos caramelizados que são os responsáveis pela cor marrom do café torrado. Entretanto, a estabilidade dos polissacarídeos

não implica que permaneçam intactos à torrefação (BOAS et al., 2001), sendo que a concentração dos carboidratos depende do grau de torra (PÁDUA et al., 2002). Em grão de café beneficiado cru ou torrado, de acordo com Flament (2002), a quantificação de açúcares pode ser complicada, bem como, os resultados difíceis de serem comparados, em razão da baixa permeabilidade dos tecidos do grão e devido à formação de produtos secundários durante a extração dos açúcares com fins analíticos.

Em resumo, as variações nos teores de açúcares podem ocorrer em função da espécie, do estágio de maturação, das regiões de cultivo e grau de torra dos grãos; além das operações pré e pós-colheita, tipos de processamento e métodos de secagem dos grãos (BRADBURY 2001).

3.3 Café Descafeinado

Um café descafeinado é aquele ao qual foi separada a cafeína até um conteúdo menor que 0,1% em café torrado e 0,35% em café solúvel (AVINSA, 1999). Nos países da União Europeia permite-se uma concentração máxima de cafeína de 0,1% em relação à massa seca no café descafeinado e nos EUA, menos de 3% da quantidade inicialmente presente no grão (FDA, 2014).

Algumas pessoas são especialmente sensíveis a esta substância estimulante natural, razão pela qual o café descafeinado constitui uma boa alternativa para que possam desfrutar da bebida sem efeitos estimulantes, onde o objetivo maior é retirar a cafeína mantendo as propriedades desejáveis de uma boa bebida de café. A maioria dos processos de descafeinação é realizada nos grãos de café cru (matéria prima) antes do processo de torra; embora existe literatura de patentes que também descreve processos mais complexos para descafeinação do extrato de café torrado (LACK et al., 1993; HEILMANN, 2001).

A primeira extração bem sucedida de cafeína em grãos de café foi conseguida pelo químico alemão Runge em 1820 (citado por HEILMANN, 2001). No entanto, os avanços técnicos não chegaram até o final do século XIX, quando Ludwig Roselius propôs o pré-tratamento dos grãos utilizando vapor antes de colocar em contato com o solvente. O descobrimento de Roselius tornou possível a produção de café descafeinado em escala industrial ao fundar em 1912 a empresa HAG em Bremen, Alemanha (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999).

Durante o processo de extração da cafeína a perda de outros componentes é inevitável, modificando a composição química dos grãos. O processo de descafeinação com solventes provoca uma modificação nas características físico-químicas dos grãos, ocasionando redução

nos teores de sacarose, ácidos clorogênicos totais, trigonelina e proteínas, substâncias responsáveis pelo aroma durante o processo de torra (TRUGO; MACRAE, 1989; TOCI et al., 2006; DESSALEGN et al., 2008, citados por TEIXEIRA, 2011). A descafeinação afeta principalmente a qualidade sensorial do café, podendo tornar esta uma bebida descaracterizada e de qualidade inferior (ABRAHÃO et al., 2008).

Os diferentes processos de descafeinação podem ser classificados em três grupos segundo o tipo de solvente e/o método utilizado, como descafeinação com solventes químicos ou orgânicos, com água ou com utilização de dióxido de carbono supercrítico.

3.3.1 Processo de extração

Para a extração de cafeína dos grãos de café é empregada a extração sólido-líquido, a qual é uma operação básica para separar um ou mais componentes contidos na fase sólida por uma fase líquida ou solvente, os componentes transferidos do sólido para a fase líquida são denominados solutos, enquanto os sólidos insolúveis constituem os compostos inertes. O soluto pode ser um sólido, disperso no material insolúvel ou cobrindo a superfície, ou pode ser um líquido, retido dentro do sólido ou contido na estrutura molecular (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

A extração sólido-líquido normalmente é conduzida em um processo de múltiplos estágios envolvendo diferentes fenômenos. A operação é iniciada com a transferência do solvente para o interior do sólido, seguida por difusão da solução rica no soluto para a interface sólido-líquido e transferência de massa externa da superfície da partícula para o seio da fase líquida (SPIRO; PAGE, 1984; SPIRO; SELWOOD, 1984). Além da importância dos mecanismos citados de transporte de massa por difusão e convecção, com efeito sobre a cinética de extração, a solubilidade e o equilíbrio de fases são fenômenos relevantes, pois condicionam o rendimento de extrato, entre outras variáveis de interesse.

Em face aos diversos fenômenos envolvidos, vários fatores tem efeito significativo sobre a resposta de interesse nos processos de extração sólido-líquido. O tamanho das partículas da matriz sólida tem influência sobre a difusão, o tipo de solvente sobre solubilidade, a relação quantitativa solvente/matriz sobre o equilíbrio e o tempo de contato é uma variável cinética com impacto sobre o rendimento. A temperatura tem efeito sobre todos os fenômenos de transporte e físico-químicos mencionados, bem como sobre a concentração de compostos termolábeis. Embora, a temperatura seja um dos parâmetros mais importantes na extração, as investigações

deste tipo de operação são majoritariamente focadas na influência dos diferentes fatores citados sobre eficiência, cinética e qualidade do extrato obtido (NAVIGLIO; FERRARA, 2008).

3.3.2 Tipos de processos de descafeinação

3.3.2.1 Descafeinação com solventes orgânicos

Devido aos custos de investimento e operacional serem relativamente baixos, mais de 50% da capacidade mundial de produção de café descafeinado é baseada na descafeinação por solventes orgânicos. Mais de 30 solventes foram testados e descritos na literatura dos últimos 15 anos, porém o diclorometano (DCM) e o acetato de etila ainda predominam, representando cerca de 98% de todos os processos que utilizam solventes. Estes foram aplicados com sucesso pela primeira vez por Roselius em Nova York sob a marca “Kaffee HAG” patenteado em 1906 (HEILMANN, 2001). Apesar destes solventes serem aprovados pelas normas de legislação para uso em alimentos, alguns especialistas questionam sobre a segurança por causa de residuais no café. O contra argumento é que se tem uma série de passos efetivos para remover os resíduos quase totalmente e seria preciso consumir um milhão de xícaras ou mais antes do solvente aparecer no sangue (HEILMANN, 2001).

Estes processos têm sido melhorados e alguns patenteados como a descrição apresentada por Morrison e Phillips (1984), a qual consiste em um processo de extração em contracorrente aperfeiçoado para descafeinação acelerada no qual o fluxo turbulento do solvente reduz o tempo de extração de cafeína para 3 a 5 horas e segundo os autores logram diminuir também a perda de compostos solúveis diferentes da cafeína, por conseguinte conseguem uma melhoria da qualidade do café descafeinado.

Katz (1984) empregou grãos de café matéria prima com teor de umidade entre 10 – 12% e misturou com dimetilsulfóxido (ponto de ebulição 189°C), o qual foi capaz de quebrar a complexa ligação entre clorogenato de potássio e a cafeína, contudo tem-se que ter cuidado porque outros compostos também são solúveis neste solvente como os carboidratos, para o qual se tem que manter concentrações próximas do ponto de saturação.

Van (1988) propôs um processo para a extração da cafeína e de substâncias, que ele considerava prejudiciais para a saúde como os ácidos clorogênicos, com uma mistura de um solvente orgânico como o ácido (tal como ácido acético, ácido fórmico ou ácido cítrico, até 25%) e o restante de água (até 15%). Neste processo de descafeinação, o café descafeinado é denominado “leve”, devido a retirada de outros compostos.

Zeller e Saleeb (1999) apresentaram um método de descafeinação com solventes não-aquosos utilizando ácido cafeico para aumentar a eficiência da descafeinação por lotes de

diclorometano, acetato de etila e óleo de soja. Estes solventes não-aquosos em contato com uma suspensão de cristais de ácido cafeico em água originou uma cristalização rápida do complexo de cafeína /ácido cafeico à temperatura ambiente, o que mostrou ser eficiente para o processo de descafeinação sem a utilização de água.

3.3.2.2 Descafeinação com água

A principal razão para a substituição de solventes orgânicos por água como agente de extração foi a prevenção antecipada de uma possível proibição com relação ao uso do diclorometano (DCM). Mas, apesar de vários ataques em diferentes meios de comunicação, o DCM está ainda aprovado como um solvente (HEILMANN, 2001). Cerca de 22% das empresas de descafeinação utilizam a água como solvente por ser um processo menos agressivo com o meio ambiente (FÓRUM CAFÉ, 2013).

A cafeína tem uma solubilidade em água específica que varia dependendo da temperatura. À temperatura ambiente (20 °C) a cafeína se dissolve na água a uma solubilidade máxima de 2%, enquanto que em água fervendo pode produzir uma solução com 70%. Um fator adicional na extração aquosa é que a cafeína se liga com os ácidos orgânicos no interior do grão e para deixar livre a cafeína e fazer a extração se deve realizar uma hidrólise, que pode ser por intermédio de aplicação de calor (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999).

O processo utilizando água para descafeinação foi desenvolvido pela empresa Coffex em 1938 na Suíça, e, a primeira menção científica foi feita por Norton e Roy (1943). O processo originalmente consistiu em utilizar um extrato de café com quantidades em equilíbrio de sólidos solúveis com o grão de café matéria prima, mas sem cafeína a qual foi previamente retirada do extrato por meio de diclorometano numa extração líquido-líquido. Este processo apesar de utilizar água como solvente de extração ainda utilizava solventes orgânicos. Posteriormente relataram que com o uso de carvão ativado ou resinas de troca aniônica, o processo podia ser conduzido somente com água pura.

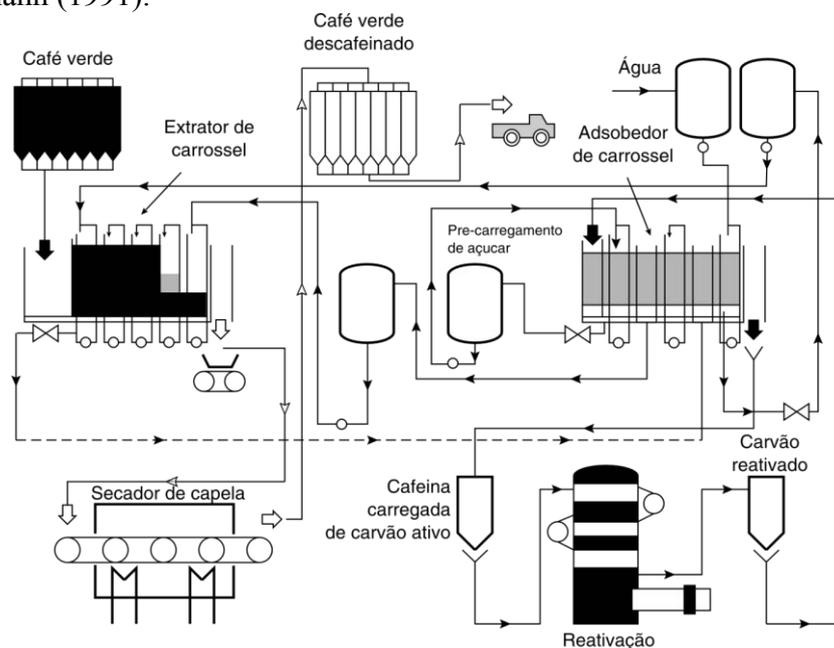
Quando era utilizada somente água pura para realizar o processo de descafeinação nos grãos umedecidos, ocorriam perdas de sólidos do café, que eram geralmente mais elevadas do que com os processos com solventes orgânicos. Para reduzir esse efeito foi introduzida uma solução de substâncias com composição e tamanho molecular semelhantes aos sólidos do café (por exemplo, a glucose e/ou a sacarose) para pré-tratamento de carvão, considerando que esta solução estaria em equilíbrio com os grãos, processo denominado “Secoffex” (FISCHER; KUMMER, 1980). Este estudo abriu novas pesquisas com carvão ativado fazendo primeiro

uma ativação deste por meio de diferentes substâncias. A empresa General Foods publicou uma patente que descreve o pré-carregamento do carvão ativado utilizando acetato de celulose, depois o carvão é seco e colocado em contato com a solução de extrato de café para retirar a cafeína (HINMAN; SALEEB, 1987).

Posteriormente, a empresa Douwe Egberts demonstrou em sua patente que a adsorção de cafeína podia ser otimizada por meio do uso de carvão ativado com capacidade de adsorção específica para a cafeína de pelo menos 100 g/kg de carvão e com uma seletividade específica de pelo menos 0,2 (cafeína / solutos diferentes da cafeína); o processo de extração foi também otimizado, adaptado em contracorrente com combinação de adsorção e de sorção até obter extração total da cafeína (MOOIWEER, 1983, citado por HEILMANN, 2001).

Posteriormente, a companhia Jacobs Suchard (citada por HEILMANN, 1991) desenvolveu o processo denominado “Secoffex” modificado para o qual utilizou um tipo de carvão mineral (‘hard coal’) lavado com ácido e pré-carregado com açúcar para maior seletividade para a cafeína. A capacidade de adsorção foi de 11 g de cafeína por 100 g de carvão ativado a 80 °C. Neste caso a extração dos grãos umedecidos é realizada com o extrato de café matéria prima sem cafeína em equilíbrio com a concentração de sólidos dos grãos. O extrato de café percorre continuamente através de um leito de carvão ativado e o extrato sem cafeína é realimentado no extrator. O carvão é regenerado continuamente em um leito fluidizado (Figura 5). Um inconveniente deste processo era a não possibilidade de recuperação da cafeína, fato solucionado anos depois com ajuda de altas temperaturas (HEILMANN, 1997).

Figura 5. Processo de descafeinação com água em equilíbrio “Secoffex”; adaptado de Heilmann (1991).



Polímeros e resinas porosas têm-se como novas alternativas ao uso de carvão ativado para a descafeinação de café (HAY et al., 1997). Os polímeros têm posições de reconhecimento não covalentes para a cafeína com o qual podem remover mais de 99% de cafeína livre, segundo os autores sem perda de outras substâncias que são importantes para o sabor final da bebida de café. A empresa Nestlé propôs o uso de uma resina não-iônica, micro porosa, com grande afinidade para a cafeína que pode ser regenerada por meio de solventes polares especialmente em água com etanol (BLANC; MARGOLIS, 1982).

Jacobs Suchard demonstrou em ensaios em planta piloto, que era possível substituir o carvão ativado por uma peneira molecular (especificamente Y-zeolite) para adsorver seletivamente a cafeína do extrato líquido de café matéria prima, podendo recuperar a cafeína no final do processo (BUNSELMAYER et al., 1993).

A companhia “The Dow Chemical” desenvolveu o processo de extração de cafeína em meio líquido com uma resina adsorvente, a qual segundo seus proponentes remove a cafeína sem retirar os ácidos clorogênicos, o que permitiu que o sabor do café descafeinado fosse semelhante ao café matéria prima (DAWSON-EKELAND; STRINGFIELD, 1991).

De maneira semelhante, a empresa Swiss Water Decaffeinated Coffee Company, Inc. propôs uma melhoria no processo de descafeinação com água utilizando também carvão ativado para remover a cafeína, porém utilizando extrato para retirar a cafeína dos grãos, carregado com todos os compostos do café de forma natural. Essa solução era passada por filtro de carvão para ficar livre de cafeína e posta em contato com os grãos novos a serem submetidos à descafeinação na forma de um processo cíclico e sem necessidade de pré-carregar o carvão ativado. Em meados de 1980, o procedimento foi refinado determinando-se os tempos e temperaturas para que o extrato retirasse a cafeína dos grãos novos, porém mantendo os componentes de sabor devido à solução estar saturada (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999).

Outro método denominado “French Water”, da empresa Cofinco (RAMALAKSHMI; RAGHAVAN, 1999), modificou o processo de tal modo que o extrato de café matéria prima livre de cafeína é passado pelos grãos de café a serem descafeinados, e, enquanto os grãos são submetidos a uma secagem intermediária, o extrato é passado pelo filtro de carvão ativado. Posteriormente, os grãos semi-secos são colocados novamente em contato com o extrato de café livre de cafeína, no qual os grãos descafeinados podem absorver os compostos de sabor que saíram do grão.

3.3.2.3 Descafeinação com dióxido de carbono supercrítico

Processos utilizando solventes inócuos de origem natural como o CO₂ supercrítico para a extração de cafeína de grãos de café matéria prima constituem uma alternativa ao uso de solventes orgânicos (LACK; SEIDLITZ, 1993; HEILMANN, 2001). O processo de descafeinação com CO₂ supercrítico é utilizado aproximadamente por 20% da capacidade mundial (FÓRUM CAFÉ, 2013).

O conceito de extração com fluido supercrítico foi reconhecido pela primeira vez por Hannay e Hogarth (1879), citado por Heilmann (2001). O CO₂ tem um ponto crítico a 31,1°C e 7,58 MPa, que em condições próximas do ponto crítico ou supercrítico, pode-se utilizar temperaturas e pressões relativamente seguras, convenientes e particularmente adequadas para a extração de compostos termossensíveis. A solubilidade de um composto num fluido supercrítico é dependente da densidade do solvente, bem como da afinidade físico-química do soluto com o solvente (HEILMANN, 2001). Os compostos dissolvidos podem ser recuperados por simples diminuição da pressão ou aumento da temperatura a fim de diminuir a densidade, ou por adsorção dos compostos em um adsorvente apropriado. Como desvantagem desta tecnologia, no entanto, é preciso reconhecer os altos custos de investimento e de manutenção, devido à operação em alta pressão. A aplicação do CO₂ supercrítico para descafeinação foi primeiramente reportada por Zosel (1965), citado em Heilmann (2001).

Os métodos de descafeinação com CO₂ supercrítico podem ser classificados em três tipos: (i) utilizando grãos úmidos em contato com CO₂ supercrítico e água para que a cafeína migre do grão para a água; (ii) a mesma matriz anterior só que sem água, o fluido supercrítico carregado da cafeína passa por carvão ativado para reter a cafeína; (iii) mistura dos grãos de café umedecidos com pellets de carvão ativado pelo qual passa o CO₂ supercrítico até que a cafeína migre para o carvão e depois por meio de peneiras são separados os grãos do carvão (HEILMANN 2001).

Para extração de compostos do café, algumas empresas têm suas patentes como a HAG da Alemanha, a qual utiliza CO₂ supercrítico úmido para fazer extração em grãos úmidos (citado por PETER; OTTO, 1975) e a empresa “Schoeller-Bleckmann Plant” (citada por LACK et al., 1989), a qual utiliza o processo citado (i) em presença de água e CO₂ com quatro colunas de extração.

Tem-se também relatos da utilização de óxido nitroso supercrítico, em vez de CO₂, como solvente para descafeinação (BRUNNER, 1987), o qual tem um poder solvente superior ao do

CO₂, devido à densidade mais elevada para uma dada temperatura e pressão, e, um valor relativamente baixo para a temperatura crítica (36,58 °C).

Quijano-Rico (1987) com a colaboração da Federação Colombiana de Café (FNC), utilizando o CO₂ supercrítico, propôs a aplicação do processo de descafeinação logo após serem colhidos e despulpados os grãos de café, evitando o processo de umedecimento, o qual segundo os autores levaria à redução dos custos de operação e melhoria da qualidade da bebida.

Um processo de funcionamento semicontínuo utilizando o CO₂ supercrítico foi desenvolvido pela empresa General Foods (citado por KATZ et al., 1990), com colunas de extração empregando válvulas para a entrada e saída do café e do CO₂ (livre e carregado de cafeína), este último passando por uma coluna que contem água para recuperação.

3.3.2.4 Extração assistida por ultrassom

O ultrassom pode reduzir o tempo de processos, minimizar custos de processamento e simplificar operações e manipulação. Processos como congelamento, corte, secagem, têmpera, branqueamento, esterilização e extração têm sido aplicados com auxílio de ultrassom na indústria de alimentos (KNORR et al., 2004; CHENG-CHI et al., 2011; CHEMAT et al., 2011).

O ultrassom é constituído por ondas de propagação que se diferenciam do som audível pelos seres humanos por apresentar frequências maiores que 20 kHz e propagar-se em meios sólidos, líquidos e gasosos (CASTRO et al., 2011). Um dos fenômenos produzidos quando o ultrassom propaga-se nos líquidos é o fenômeno de cavitação, o qual ocasiona a formação de cavidades para onde os gases dissolvidos no sistema migram, formando microbolhas que aumentam e diminuem de tamanho, gerando ciclos de expansão e compressão até que as bolhas implodem, liberando grande quantidade de energia e exercendo elevadas pressões próximas à região da implosão. A presença de materiais sólidos no sistema provoca implosão assimétrica das microbolhas, gerando jatos que colidem com as superfícies sólidas e também ocasiona a circulação de líquidos, devido à turbulência gerada. Essas colisões fazem com que células vegetais sejam rompidas, facilitando a difusão do solvente extrator para o interior da matriz. Somando-se a isso, o calor liberado pelas implosões aumenta a solubilidade dos solutos, favorecendo o aumento da eficiência da extração. Assim, é possível ao mesmo tempo agitar a mistura e extrair os compostos em um tempo muito mais curto que aqueles utilizados pelos métodos tradicionais de extração, utilizando uma quantidade pequena de solvente (CHEMAT et al., 2011).

A extração de diferentes compostos com auxílio de ultrassom tem sido bastante utilizada devido aos melhores rendimentos encontrados comparados com os métodos tradicionais. Na extração de óleos essenciais de plantas aromáticas como hortelã, artemisia e lavanda ou de alho e flores cítricas foram encontrados rendimentos até 12% superiores quando comparados com os métodos tradicionais, além disso, o tempo de extração foi reduzido e com a possibilidade de utilizar menor temperatura, provocando menor degradação térmica no produto final, melhorando a qualidade (CHEMAT, 2011)

Huamaní-Meléndez (2012) apresentou como alternativa para melhorar o processo de extração da cafeína em grãos de café (matéria prima) utilizando água como solvente, o uso de ultrassom de alta intensidade. O coeficiente de difusão da cafeína em diferentes temperaturas (30 a 60 °C), tempos (15 a 60 minutos), combinadas com condições de ultrassom de alta intensidade (30 a 100% da amplitude da potência) em diferentes ciclos de aplicação (30 a 100) foram avaliados. A difusão da cafeína nos grãos de café foi modelada considerando o grão uma semiesfera, determinando o coeficiente de difusão como variando entre $1,026 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 30 °C até $9,004 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 60 °C com energia de ativação de $59,933 \text{ kJ mol}^{-1}$. A potência e a temperatura foram as variáveis com influência significativa na recuperação e no aumento da difusão da cafeína nos grãos. Na condição de 55 °C, 105 W cm^{-2} e 70% de ciclo de ultrassom resultou em um coeficiente de difusão da cafeína cerca de 21% maior do que o coeficiente de difusão da cafeína a 55 °C sem auxílio de ultrassom. As altas potências de ultrassom têm sinergia com a temperatura na difusão para as faixas de temperaturas elevadas, isso pode ser associado à implosão das bolhas de cavitação gerando macro turbulências, intercolisões de partículas a alta velocidade e perturbações nas partículas da biomassa microporosa, acelerando os mecanismos da difusão no solvente e a difusão interna o que aumentou a velocidade de transferência de massa e a diminuição do tempo de descafeinação.

3.3.3 Mercado e consumo de café descafeinado

O café torrado não descafeinado atualmente representa 44,8% da demanda global por cafés. A participação restante é dividida entre concentrados de café, extratos solúveis e essências com 31,3%, preparações de concentrados de café, extratos e essências com 10,8%, café não torrado/descafeinado em 8,4%, café torrado/descafeinado em 3,2%, substitutos do café torrado, concentrados, extratos e essências em 1% e peles e cascas de café em 0,4% (ABIC, 2015).

Com relação ao mercado de café descafeinado há falta de dados específicos sobre esta classe de cafés em muitos países importadores. No entanto, o consumo do café descafeinado nos EUA, que por muitos anos esteve relativamente estável entre o 8% a 9% das vendas totais e cerca de 20% das vendas de cafés especiais, dobrou esta percentagem nos últimos anos até alcançar 15,9% em 2009 de acordo com o último estudo da National Coffee Association – NCA (ITC, 2010).

Em outras partes do mundo o consumo de café descafeinado tem se mantido bastante estático durante a última década, mesmo que esta situação não esteja totalmente clara devido à introdução de novos produtos de café com pouca cafeína, que não são descafeinados, senão misturas de café normal e café descafeinado ou misturas de cafés com baixo conteúdo natural de cafeína e que são comercializados como café natural (ITC, 2010).

Para ano 2015, a empresa Nestlé anunciou a abertura de uma fábrica de produção de café descafeinado na província de Dong Nai, no Sudeste do Vietnã, sua primeira na Ásia. A nova fábrica, que tem um custo de US\$ 80 milhões, irá descafeinar grãos de café verde para uso como matéria prima nas instalações de café da Nestlé em todo o mundo. A fábrica fornecerá grãos de café robusta, exclusivamente produzido no Vietnã, e usará processo de extração de cafeína à base de água. A Nestlé antecipa que o processo de extração com água permite que os grãos de café descafeinado retenham o mesmo sabor que os grãos com cafeína com o mínimo impacto ambiental (CAFÉPOIN, 2015).

No estudo de Shlonsky et al. (2003) foi traçado o perfil dos consumidores de café descafeinado. As análises dos dados revelaram que os consumidores de café descafeinado eram consumidores de café fraco (ou misturado com maior quantidade de água), e pouco consumidores de tabaco, bebidas alcoólicas, energéticas, medicamentos e de estarem livres de doenças. Adicionalmente, os autores encontraram que o aumento do consumo de café descafeinado foi associado com idade mais avançada, sexo feminino, etnia africano-americano, uso de dietas especiais e sintomas de doenças cardiovasculares, gastrointestinal ou neuropsiquiátricos. Pessoas em dietas especiais eram mais propensas a beber café descafeinado se tinham doença cardíaca.

3.4 Café Torrado

3.4.1 Processo de torrefação

O processo de torra é o processo térmico ao qual é submetido o café matéria prima durante um determinado tempo, provocando no grão uma série de importantes mudanças físicas,

químicas e sensoriais. Este processo é o mais importante para produzir as características de cor e sabor no café, assim como para a formação de aromas. Têm-se relatos de mais de 800 compostos voláteis em café torrado (HOLSCHER; STEINHART, 1992; PARLAMENTO; STAHL, 1995; GROSCH, 1998; MAHATTANATAWEE et al., 2007 consultado em MONTEIRO C., 2011). Muitos destes compostos voláteis são compostos sulfurosos e nitrogenados formados por reações de Maillard e Strecker o qual têm grande impacto no aroma do café.

Dependendo do grau de torra, a bebida de café resultante será diferente desde o ponto de vista físico-químico e sensorial. O processo de torra consta de três etapas principais, a primeira é o aumento da temperatura nos grãos de café na qual a ação do calor promove perda de água, depois é torrado propriamente e posteriormente resfriado.

A primeira etapa demora praticamente 80% do tempo total da torrefação em temperaturas que oscilam entre 125 °C e 187 °C. Na segunda etapa, ocorre o processo de pirólise do grão de café, o qual consiste numa fragmentação das moléculas grandes em ausência de oxigênio pela ação das altas temperaturas num período curto de tempo (poucos minutos), caracteriza-se pela crepitação dos grãos de café e é nesta etapa onde se controla o grau de torra. Devido ao caráter exotérmico das reações, as temperaturas atingem até 200 °C, estas temperaturas altas são as responsáveis por mudanças químicas que originam diferentes sabores e aromas característicos do café. A terceira e última etapa é o resfriamento, quando o café chega ao grau de torra desejado, o processo de pirólise é cessado rapidamente por meio de correntes de ar frio ao redor dos grãos já torrados ou mediante a aspensão direta de água sobre os grãos em um processo conhecido como “quenching” (FNC, 1991).

3.4.2 Medição da cor e grau de torra

A cor de qualquer objeto pode ser definida pela medição da quantidade de luz refletida da superfície do objeto em cada comprimento de onda do campo visível (380 - 770 nm aproximadamente). Existem diferentes tipos de instrumentos para a medição da cor, os mais comuns são os espectrofotômetros e colorímetros. Os espectrofotômetros usam faixas bastante estreitas de medição de até 0,5 nm, o qual permite resultados mais precisos, contudo, os colorímetros apresentam a vantagem de serem mais baratos, simples e rápidos nos resultados (ANZALDÚA-MORALES, 1994).

No caso dos colorímetros de escala Hunter, L* mede luminosidade que varia de 0 (preto puro) a 100 (branco puro) expressa no eixo vertical. Nos eixos horizontais, têm-se os valores

de “a*” e “b*” que representam os níveis de tonalidade e saturação, com +a (vermelho), -a (verde), +b (amarelo) e -b (azul) (FRANCIS; CLYDESDALE, 1975).

A cor é um dos atributos mais importantes de café torrado. Durante o processo de torra, a cor é utilizada como indicador e desenvolvimento do sabor do café (MONTEIRO, 2011). Antes de 1995 a indústria do café não tinha normas ou referências para a classificação do grau de torra, até então, julgadores especialistas de café tinham padrões de julgamento estabelecidos individualmente com base na cor da torrefação de café matéria prima. Em 1995 a classificação pelo grau de torra foi criada por um comitê de técnicos formado pela Associação de Cafés Especiais de América (SCAA, Long Beach, Califórnia, EUA), em parceria com Agtron Inc. (Reno, Nevada, EUA), uma empresa que projeta e fabrica espectrofotômetros principalmente para as indústrias de alimentos e bebidas. A partir das informações sensoriais obtidas do consenso, a SCAA Roast Cor Agtron-Classification System (Agtron-RCCS) estabeleceu oito discos de cor, numerados em incrementos que variam de "muito clara" (disco # 95) a "muito escuro" (disco # 25) (Figura 6).

Estes padrões de classificação são usados pela Associação Brasileira de Indústrias de Café (ABIC, 2013) e seu uso é simples, compara-se a coloração do grão torrado aos discos e atribui-se a ele a numeração correspondente (FARAH et al., 2005; FARAH et al., 2006).

Outra forma indireta de medir o grau de torra é pela porcentagem de perda de peso, calculada com a massa inicial menos a massa final dividida pela massa inicial e multiplicado por 100, por meio do qual o recomendado pela SCAA para análise sensorial são perdas de massa entre 14 e 16%, a qual indicaria um grau de torra médio. Na Tabela 6 é apresentada a classificação do grau de torra de acordo com a cor do café e número do disco Agtron.

Figura 6. Discos Agtron para classificação do grau de torra do café (SCAA, 2013).



Tabela 6. Classificação da cor segundo a Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moídos (ABIC, 2013).

Ficha Técnica – Processo de Torrefação	Disco Agtron	Classificação
Não Recomendável	25	Muito escura
	35	Escura
Escura	45	Moderadamente Escura
Média	55	Média
	65	Média Clara
Clara	75	Moderadamente Clara
Não Recomendável	85	Clara
	95	Muito Clara

3.4.3 Moagem do café torrado

Nesta etapa, o objetivo principal é a redução do tamanho do grão de café torrado para a extração dos aromas e compostos solúveis durante a preparação da bebida. Dependendo da preparação final do café, têm-se diferentes tipos de moagem; na moagem mais grosseira maior deve ser o tempo de contato entre a água e o café. Segundo o tipo de preparação a moagem difere assim, moagem muito fina (pulverizada) é utilizada principalmente no preparo do café árabe, pois a bebida não é filtrada, moagem fina é própria para café filtrado, podem ser filtros de papel ou pano, uma moagem média é especial para o processo desenvolvido para café expresso, pois o café é extraído sob pressão, exigindo assim uma moagem mais grossa para se atingir a concentração adequada da bebida e uma moagem grossa é utilizada no preparo por percolação (café moka) ou prensagem (cafeteira prensa francesa). A classificação da moagem encontra-se descrita na Tabela 7, conforme normas estabelecidas pela ABIC (2013).

3.5 Aspectos da Análise Sensorial da Bebida de Café

3.5.1 Características singulares da análise sensorial da bebida de café

A análise sensorial é realizada em função das respostas transmitidas pelos indivíduos às sensações que se originam de reações fisiológicas resultantes de certos estímulos, o qual gera a interpretação das propriedades intrínsecas dos produtos. O estímulo é medido por processos

físicos e químicos e as sensações por efeitos psicológicos. As sensações produzidas podem dimensionar a intensidade, extensão, duração, qualidade, gosto ou desgosto em relação ao produto avaliado, e para isso os indivíduos fazem as avaliações utilizando os sentidos da visão, olfato, audição, tato e gosto (STONE; SIDEL, 2004).

Tabela 7. Classificação da moagem segundo Norma de Qualidade Recomendável e Boas Práticas de Fabricação de Cafés Torrados em Grão e Cafés Torrados e Moidos. (ABIC, 2013).

Moagem	% Retenção Peneiras			Tolerância para o % que passa da Peneira 30	
	Nº 12 e 16	Nº 20 e 30	Fundo	Mínimo	Máximo
Grossa	33	55	12	9	15
Média	7	73	20	16	24
Fina	0	70	30	25	40

A qualidade é o atributo que todo produto alimentício deve ter, neste sentido, a análise sensorial é uma ferramenta de uso geral para avaliar a qualidade dos produtos, cobrindo uma ampla faixa de propósitos como a aceitabilidade de consumidores, controle da qualidade, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, rastreabilidade e inovação, entre outros. Em café, um produto de boa qualidade tem sido descrito como uma sensação agradável dada pela combinação equilibrada de gosto, corpo e aroma na ausência de defeitos. O sabor é o parâmetro que o consumidor tem para escolher o produto, por estas razões tem-se um grande número de pesquisas desde o ponto de vista sensorial e da composição química do café (SCAA, 2013; MORI, E., 2000).

As propriedades sensoriais do café têm sido estudadas por muitos anos e com o aumento do consumo mundial, o interesse no sabor e aroma do café ganhou impulso na indústria e na ciência. Exemplo recente é o aumento na linguagem sensorial usado para descrever as propriedades de sabor do café que incluem atributos tais como adstringência, corpo, sabor amargo, aroma, gosto queimado ou "típico", gostos diversos como doce-caramelo, terra, torrado, enxofre, frutado e características defumados (CZERNY et al., 1999; CZERNY et al., 2000).

Bhumiratana et al. (2011) relataram novos descritores definidos segundo o nível de torra. Assim, para café com torra baixa foram definidos características como sabor doce, cacau e a

aroma de nozes, para torra media o perfil de sabor é complexo sendo o nível de torra ideal para maioria das amostras e para torra alta foram definidos sabores de queimado/acre, cinza/fuligem, azedo, pungente, sabor a café típico e aromas torrados.

Estudos anteriores mostraram que o aroma de caramelo doce aumenta em café arábica quando é comparado com café robusta o qual tem prevalência de sabores picantes, ásperos e com aroma e sabor de terra (BLANK et al., 1991).

Dependendo dos objetivos que se desejam atingir, a análise sensorial é uma forma de avaliar a qualidade de um produto ou a preferência do produto em avaliações analíticas ou por meio de estudos de consumidores. A avaliação analítica proporciona informação sobre as características, consistência e estabilidade de um determinado produto de forma objetiva e reproduzível, para o qual se precisa de julgadores selecionados e treinados. Os estudos com consumidores permitem conhecer aspectos que condicionam a eleição e consumo de um produto (aceitabilidade, preferência, entre outros); os quais podem ser feitos por pessoas não treinadas que sejam consumidores habituais do produto testado. Para estudos de perfil do produto, os testes recomendados são os descritivos os quais envolvem discriminação e descrição de atributos sensoriais de um produto (parte qualitativa) e sua medição (parte quantitativa). Eles provem uma descrição sensorial completa de um produto, as bases para encontrar diferenças e similaridades e permitem selecionar os atributos sensoriais importantes para a aceitação do consumidor. Os resultados deste tipo de teste podem se correlacionar com variáveis do processo para maximizar as propriedades do produto e o processo produtivo (STONE; SIDEL, 2004).

Existem vários métodos de análise descritiva específica tais como o Perfil de Textura, Perfil de Sabor, Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), Spectrum e Perfil Livre e também se encontram os métodos genéricos os quais são uma combinação de alguns dos métodos específicos a fim de cumprir com objetivos particulares do estudo. No entanto, todos os métodos descritivos exigem julgadores com algum grau de treinamento (com exceção do Perfil Livre) e na maioria dos casos os julgadores também são obrigados a ter um nível razoável de acuidade sensorial. Durante o treinamento, os julgadores devem descrever qualitativamente as percepções sensoriais com suas próprias palavras para depois avaliar de maneira qualitativa a intensidade percebida nos atributos usando a experiência e o treinamento recebido. O mais utilizado dos testes descritivos é a ADQ, por meio da qual se avalia todos os atributos sensoriais presentes no produto alimentício: aparência, aroma, sabor e textura, utilizando uma escala não estruturada que pode estar na faixa de 5 a 15 cm, ancoradas nos extremos com termos que indicam a intensidade do atributo que está sendo avaliado. A aplicação da ADQ envolve as

etapas de recrutamento, pré-seleção, levantamento dos descritores ou desenvolvimento da terminologia, treinamento, seleção de julgadores, teste sensorial com os julgadores treinados e selecionados e a análise dos resultados (STONE et al., 2004; CIVILLE, 2006; MEILGAARD et al., 2006).

O treinamento é a etapa mais importante e de maior profundidade no desenvolvimento da técnica, nesta etapa os julgadores adquirem uma linguagem qualitativa comum a uma referência quantitativa definida ao longo do tempo do treinamento, características que devem memorizar para depois na etapa de avaliação dos produtos padronizados representarem os atributos percebidos numa escala de intensidade (MURRAY et al., 2001).

Uma forma de obter consenso da equipe sensorial para alcançar homogeneidade nos resultados é o uso de materiais de referência, segundo alguns autores que afirmam que com o uso de padrões qualitativos e quantitativos os desvios são menores dentro da equipe de julgadores (CIVILLE; LAWLESS, 1986; MURRAY; DELAHUNTY, 2000; RITVANEN et al., 2005; MELO et al., 2009; citados por SILVA et al., 2012).

No entanto, as aplicações de análises descritivas na indústria de alimentos apresentam controvérsias; segundo Labbe et al. (2004) a formação e o treinamento da equipe sensorial são críticos e desses depende obter o perfil sensorial real dos produtos. Além disso, o tempo necessário para programar e para o treinamento dos julgadores no contexto da indústria faz dessas metodologias pouco apropriadas.

Os esforços têm-se concentrado em reduzir o tempo das análises descritivas para melhorar sua utilização na indústria de alimentos, alguns deles realizados por Dairou e Sieffermann (2002), Delarue e Sieffermann (2004), Cartier et al. (2006), citados por Silva et al. (2012), os quais propuseram diferentes metodologias para a descrição sensorial mais rápida dos alimentos, realizando treinamentos de julgadores em pouco tempo, utilizando procedimentos de *ranking* e de classificação para avaliação das amostras. Os autores relataram concordância com as avaliações sensoriais realizadas pelos painéis treinados, no entanto, as avaliações não permitiam uma quantificação da intensidade dos atributos sensoriais.

3.5.2 Perfil Descritivo Otimizado (PDO)

Silva et al. (2012) propuseram uma metodologia denominada Perfil Descritivo Otimizado (PDO) que permite a quantificação dos atributos sensoriais necessitando apenas de um curto tempo de treinamento dos julgadores para o qual faz-se uso de materiais de referência que são também apresentados durante a avaliação dos produtos, isso permite aos julgadores comparar

as amostras com as referências facilitando a alocação de intensidade do atributo em uma escala não estruturada. A metodologia consta das mesmas etapas iniciais da análise descritiva convencional para o recrutamento dos julgadores e pré-seleção, com diferença na etapa do treinamento, a qual é realizada com materiais de referência em poucas sessões para no final fazer a avaliação dos produtos com as referências presentes. No método convencional o treinamento deve continuar até que o líder constate que todos os atributos estejam adequadamente definidos e memorizados pelos julgadores para continuar com a etapa de avaliação. Este método é recomendado quando se tem um pequeno número de amostras das quais se requer um perfil sensorial, considerando que se recomenda apresentar todas as amostras no mesmo tempo para cada atributo ou grupo de atributos. Este método também pode ser recomendado para a análise de estabilidade, controle de qualidade, otimização de formulações e correlação entre análise sensorial com medidas instrumentais. Para o desenvolvimento da metodologia de Otimização do Perfil Descritivo (OPD) Silva et al. (2012) propõe as seguintes etapas:

Recrutamento de candidatos a julgadores

O uso de julgadores como dispositivo de medida da qualidade de produtos é análogo ao uso de um instrumento. O instrumento é selecionado pela sua capacidade de obter medidas tão precisas e consistentes quanto possível. Da mesma forma, um critério rigoroso deverá ser adotado para a seleção dos membros de uma equipe sensorial. O primeiro passo para a seleção é o recrutamento do pessoal que fará parte da equipe sensorial. O requisito básico para o recrutamento é o interesse, disponibilidade, entendimento claro dos objetivos e funções dos programas de avaliação sensorial, e de como eles fornecem suporte técnico para pesquisa, industrialização, *marketing* ou controle de qualidade (TEIXEIRA, 2009).

Pré-seleção de julgadores

Vários testes são recomendados para a pré-seleção de uma equipe sensorial, por exemplo, com o objetivo de encontrar julgadores com bom nível de reconhecimento de gostos básicos (doce, salgado, ácido, amargo) e de aromas associadas ao café Moskowitz (1983), recomenda realizar dois testes do tipo discriminatório: o triangular e duo-trio. Os candidatos podem ser selecionados por meio de uma porcentagem de respostas corretas previamente definidas; candidatos com um mínimo 70% de respostas corretas são selecionados ou dependendo da complexidade do produto pode-se aceitar um mínimo de 60% de respostas corretas para o teste triangular.

É essencial que cada candidato realize todos os testes (ou quase todos), caso contrário, a porcentagem de respostas corretas pode não ser uma base válida de comparação. Além do desempenho, a disponibilidade dos julgadores é um fator que não pode ser desprezado já que um julgador com um excelente desempenho, mas sem disponibilidade, trará problemas para o bom andamento dos trabalhos (TEIXEIRA, 2009).

Determinação dos termos descritivos

O levantamento dos termos descritivos para identificar os atributos sensoriais na análise de um produto não é tarefa fácil, uma vez que as pessoas percebem de forma distinta os estímulos e, além disso, tendem a sintetizar ou integrar a percepção de vários deles, tornando difícil sua descrição fracionada (DAMÁSIO; COSTELL, 1991, citado por MONTEIRO, 2002). Entre os métodos para obtenção dos termos descritivos, os mais importantes são: discussão aberta com o moderador, descrição entrecruzada ou Kelly's Repertory Grid, associação controlada e lista prévia.

O método de discussão aberta é usado com maior frequência; os julgadores avaliam várias amostras e indicam os termos que consideram mais adequados para descrevê-las. O método de descrição entrecruzada consta da seleção de uma ou mais tríades de amostras que são apresentadas aos julgadores de duas em duas, formando todos os pares possíveis. Após esta fase, solicita-se aos julgadores que indiquem similaridades e diferenças entre as amostras, com a vantagem que este método facilita a descrição comparativa entre as amostras. O método de associação controlada implica solicitar ao julgador a confecção de uma lista de palavras, as quais estejam associadas às características ou atributos de um produto. No método da lista prévia ("check list method") dispõe-se de uma lista com descritores já elaborada para um determinado produto (MOSKOWITZ et al., 1983).

No caso do café a metodologia mais utilizada é a de lista prévia devido a que já se têm definições para cada um dos atributos a avaliar, os quais são reconhecidos mundialmente facilitando o entendimento e a análise comparativa dos resultados em qualquer lugar do mundo. A SCAA (2013) desenvolveu um protocolo para a análise sensorial de café com os termos de cada um dos atributos avaliados disponível no *site* de internet da SCAA (2013), e, no Apêndice 3 encontra-se o vocabulário para definir os sabores e aromas da bebida do café, definições realizadas pela SCAA (2013).

Familiarização dos julgadores com material de referência

Depois de eleger o material de referência que representará cada um dos extremos (fraco e forte) dos atributos a avaliar nos produtos, os julgadores são instruídos a ler a definição do atributo e, em seguida, analisar o material correspondente para padronizar o estímulo sensorial em cada um dos atributos estudados, assim são evitados erros na interpretação dos atributos e é padronizado o processo de avaliação.

Avaliação das amostras - Procedimento do teste OPD

O teste é realizado em condições que garantam a individualidade e os demais requisitos para uma boa análise. O número de amostras deve ser pequeno para permitir a apresentação de todas as amostras aos julgadores em uma mesma seção e, para tanto, usa-se o delineamento em blocos completos.

Nesta metodologia propõe-se que os materiais de referência devam estar presentes na avaliação final dos produtos para permitir que os julgadores comparem as amostras com as referências. Uma forma de apresentar as referências (fraco e forte) é por atributos na qual todas as amostras são avaliadas para cada atributo e desta maneira evitar a fadiga sensorial conforme proposto por Ishii et al. (2007). Para a avaliação, a ferramenta mais utilizada é uma escala não estruturada que pode ser de 5 até 15 cm ancorada nos extremos com “fraco ou suave” e “forte ou intenso”, para cada atributo, onde os julgadores avaliarão a intensidade percebida nas amostras.

Tabulação e análise dos resultados

Após o preenchimento de todas as fichas de respostas pelos julgadores, estas devem ser organizadas e separadas por julgador. A obtenção dos escores é feita medindo-se a distância que vai desde a extremidade esquerda até a marca feita pelo julgador. Os resultados são tabulados em forma de escores para cada característica sensorial avaliada, para cada tratamento, em um quadro de dupla entrada de julgadores versus tratamento. A hipótese de nulidade (hipótese de que há diferença entre os efeitos dos tratamentos) é testada por meio de análise de variância, seguida de comparação de médias. Para melhor visualização dos resultados, pode ser feita uma representação gráfica, por exemplo gráfico teia de aranha, ou utilizar uma técnica multivariada, como a análise de componentes principais (CARNEIRO, 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria - Prima

A matéria prima base utilizada para os processos de descafeinação foi o café da espécie *Coffea arabica* (arábica) produzido na região contigua entre o leste do estado de São Paulo (SP) e a zona sul do estado de Minas Gerais (MG), da safra de 2014, fornecido pela empresa Cocam Cia. de Café Solúvel e Derivados Ltda. (COCAM), localizada na cidade de Catanduva, SP, Brasil, identificada neste estudo com o código CVC (Tabela 8). Para fins de comparação foi utilizado café da mesma espécie (*Coffea arabica*) produzido na região de Poços de Caldas, MG, Brasil, fornecido pela empresa Astro Torrefação e Comercio de Café Ltda. (ASTRO CAFÉ) localizada na cidade de Cidade de Espírito Santo do Pinhal, SP, Brasil, identificada neste estudo com o código CVA (Tabela 8).

Para outras finalidades, como o treinamento em análise sensorial, foram utilizados cafés de outras origens e espécies os quais são devidamente referenciados no item 4.4.2 Análise Sensorial Descritiva.

Tabela 8. Descrição do café matéria prima e códigos de identificação

Procedência matéria prima	Descrição do material	Código
COCAM	Matéria Prima - Café arábica	CVC
ASTRO CAFÉ	Matéria Prima - Café arábica	CVA

4.2 Processos de Obtenção do Café Descafeinado

Na Tabela 9 são apresentadas as amostras de café descafeinado segundo a procedência da matéria prima (COCAM ou ASTRO CAFÉ), assim como o tipo de solvente utilizado para realizar o processo de descafeinação, a instituição responsável por realizar o processo de descafeinação e/ou secagem, a descrição simplificada do processo e encontra-se também a nomenclatura que foi utilizada para a identificação do café para o presente estudo.

Os fluxogramas dos processos de descafeinação são apresentados na Figura 7. Os processos realizados com a matéria prima de procedência COCAM são representados no esquema da Figura 7(a), para os quais a matéria prima utilizada foi obtida a partir de um mesmo e único lote de origem, a fim de garantir a homogeneidade dos grãos de café utilizados nos experimentos, quanto às características dos grãos, qualidade e composição.

O processo de descafeinação utilizando diclorometano como solvente, bem como a secagem convencional (pressão atmosférica) foram conduzidos na empresa Cocam Cia. de Café Solúvel e Derivados Ltda. (COCAM) localizada na cidade de Catanduva, SP, Brasil.

O processo de secagem sob vácuo do café descafeinado com diclorometano, bem como para obtenção do café descafeinado empregando água como solvente com auxílio de ultrassom foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP, campus de São José do Rio Preto, SP, Brasil e nos laboratórios do Departamento de Físico-Química da USP, campus de São Carlos, SP, Brasil.

Na Figura 7(b) é apresentado o fluxograma do processo de descafeinação com água realizado com a matéria prima da procedência ASTRO CAFÉ, a qual foi processada pelo método “SWISS WATER” pela companhia de café Swiss Water Decaffeinated Coffee Company Inc. localizada na cidade de Burnaby, BC no Canada.

Tabela 9. Descrição do café descafeinado segundo a procedência, tipo de solvente utilizado para o processo de descafeinação e códigos de identificação.

Procedência matéria prima	Solvente	Responsável pelo processo	Descrição geral Do processo	Código
COCAM	Diclorometano	COCAM	Descafeinação solvente orgânico e secagem convencional industrial.	DDC
	Diclorometano	COCAM UNESP	Descafeinação solvente orgânico e secagem sob vácuo.	DDV
	Água e Ultrassom	UNESP	Descafeinação solvente água e auxílio de ultrassom, secagem sob vácuo.	DAU
ASTRO CAFÉ	Água	SWDCC	Descafeinação com água, método SWISS WATER.	DAS

4.2.1 Extração de cafeína com solvente diclorometano – COCAM

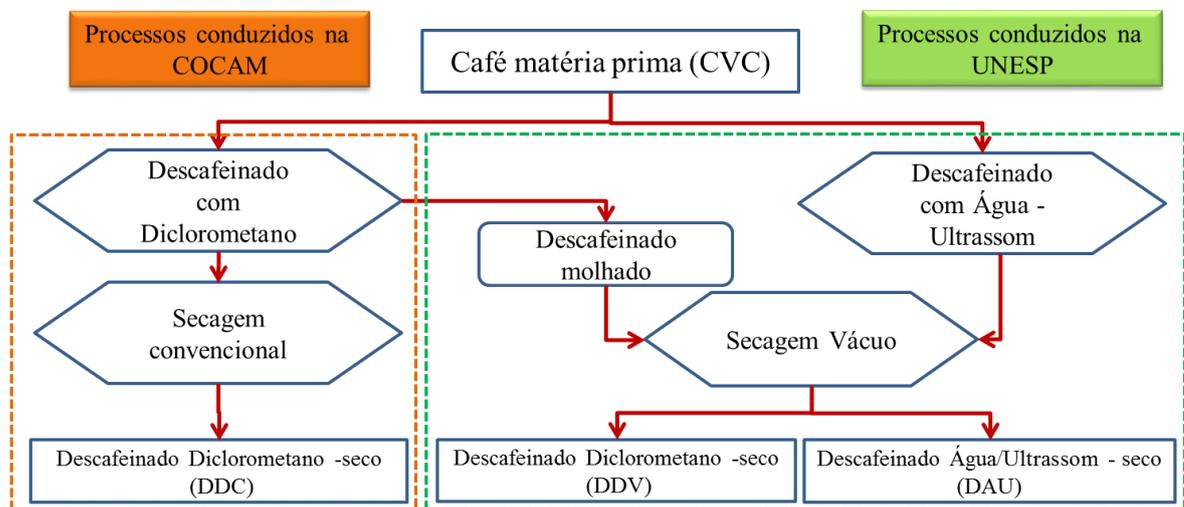
Antes do início do processo de descafeinação a matéria prima foi submetida às etapas de pré-processamento. A primeira etapa consistiu em classificar e avaliar os grãos de café matéria prima no laboratório de controle de qualidade da empresa COCAM. Foi realizada a análise de defeitos, granulometria, umidade e quantificação do conteúdo inicial de cafeína, na sequencia os grãos de café foram conduzidos para as etapas de limpeza e remoção de materiais estranhos. Os resultados destas análises foram reportados pela empresa COCAM e apresentados no Apêndice 4.

O processo de extração de cafeína dos grãos de café utilizando diclorometano como solvente foi realizado em três etapas pela empresa COCAM. A primeira etapa consistiu no carregamento do café no extrator (oito colunas de aço inoxidável com capacidade de 70 sacas de café cada) no qual foi injetado extrato aquoso de café previamente aquecido. Os grãos de

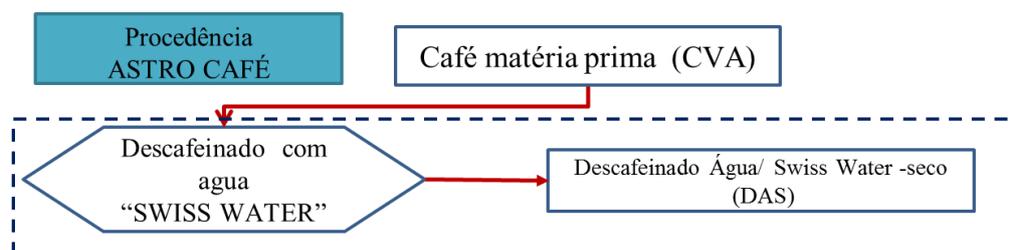
café foram umedecidos e mantidos na solução aquosa durante aproximadamente 2,5 horas; após este período o extrato foi drenado. Na segunda etapa ocorre o ciclo de extração com solvente diclorometano, na qual os grãos de café contidos nos extratores receberam o solvente (diclorometano) para a extração da cafeína, o solvente permaneceu em circulação por aproximadamente 15 horas até que o café atingisse um conteúdo menor ou igual a 0,1% de cafeína no grão. Na última etapa o solvente é removido, sendo drenado do extrator e, para remoção do excesso de solvente dos grãos foi adicionado um novo extrato de café livre de cafeína, o qual permaneceu em circulação em contato com os grãos por aproximadamente 6 horas, visando assegurar a remoção de praticamente todo o solvente do grão, com residual menor que 10 ppm, conforme padrão do Food and Drug Administration dos Estados Unidos (FDA, 2014). Em seguida, o extrato de café foi completamente drenado e os grãos de café (já descafeinados) foram descarregados do extrator e enviados para o processo de secagem (COCAM, 2013).

Figura 7. Fluxograma para obtenção das amostras de café descafeinado segundo a matéria prima (a) COCAM; (b) ASTRO CAFÉ

(a) Matéria prima procedência COCAM



(b) Matéria prima procedência ASTRO CAFÉ



O processo de secagem na COCAM foi realizado em dois secadores em série, contínuos em cascata, à pressão atmosférica com ar forçado, nos quais os grãos foram colocados em contato com ar quente (temperatura acima de 70 °C) até atingir umidade final controlada entre 10% e um máximo de 13% (Base Úmida). O tempo de secagem foi de aproximadamente 7 horas (COCAM, 2013). No final do processo foi obtido o café descafeinado por solvente diclorometano e seco, codificado como DDC.

Para a obtenção do café descafeinado e secagem sob vácuo, após o processo de descafeinação com diclorometano realizado na empresa COCAM e antes de entrar na etapa de secagem, foram coletados cerca de 10 kg de café descafeinado úmido, o qual foi enviado para a UNESP em recipiente metálico com fechamento hermético para evitar contaminações e perdas, sendo então submetidos à secagem em estufa à vácuo a 30 kPa em temperatura de 60 °C, no mesmo dia do recebimento. Os grãos de café estavam com umidade inicial de 53% (BU) e foram secados até umidade final de 12,9% (BU), sendo posteriormente resfriados até temperatura ambiente. A amostra de café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo obtida deste processo foi codificada como DDV.

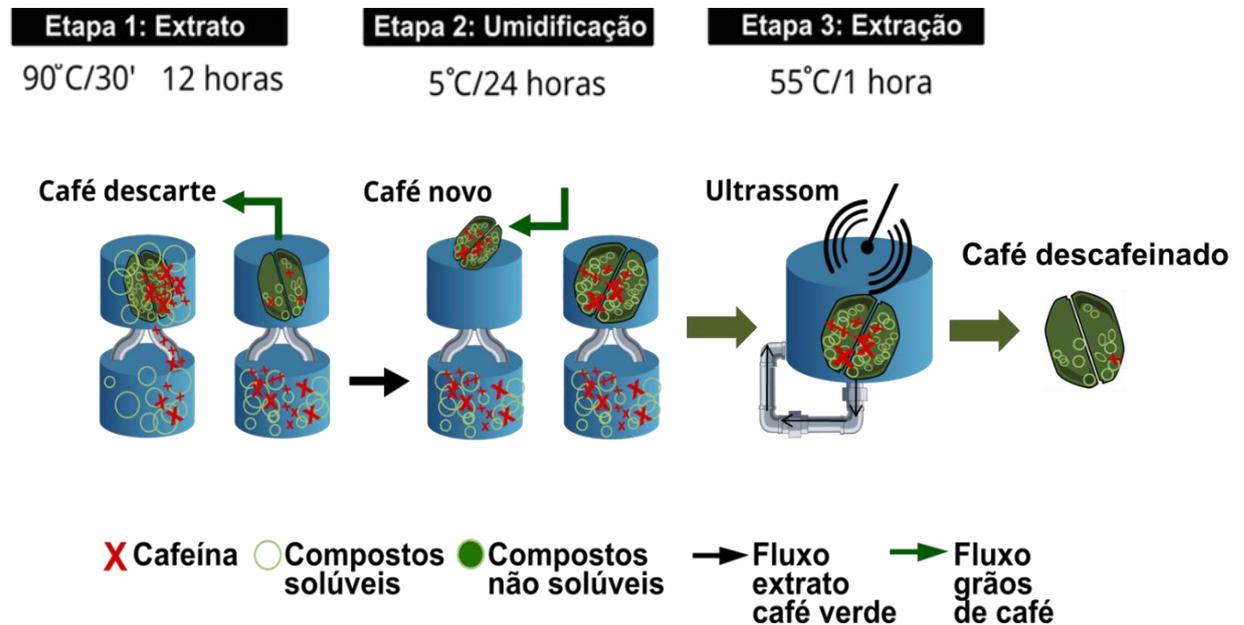
4.2.2 Extração de cafeína com solvente água e ultrassom – UNESP

O processo de extração de cafeína utilizando água como solvente e auxiliado por ultrassom foi realizado com a matéria prima fornecida pela empresa COCAM e o processo foi conduzidos nos laboratórios da UNESP e nos laboratórios da USP, baseado na metodologia descrita por Huamaní-Meléndez (2012), representada esquematicamente na Figura 8, a qual consistiu nas etapas descritas na sequência:

4.2.2.1 Preparo da solução de hidratação (extrato)

Para realizar o processo de hidratação dos grãos de café foi preparada inicialmente uma solução aquosa de extrato de café segundo o processo “Secoffex” descrito por Heilmann (2001), que consistiu em colocar 2 kg de grãos de café em 10 litros de água aquecida a 90 °C por 30 minutos e mantidos na solução por 12 horas. Após esse tempo, os grãos utilizados foram descartados e o extrato aquoso obtido foi posteriormente utilizado para umidificar os grãos a serem descafeinados. O extrato aquoso assim produzido tende a apresentar equilíbrio de concentrações dos compostos químicos presentes nos grãos de café, permitindo a hidratação dos grãos e prevenindo perda de compostos solúveis.

Figura 8. Modelo esquemático do processo de extração de cafeína com água, auxiliado por ultrassom.



4.2.2.2 Umidificação

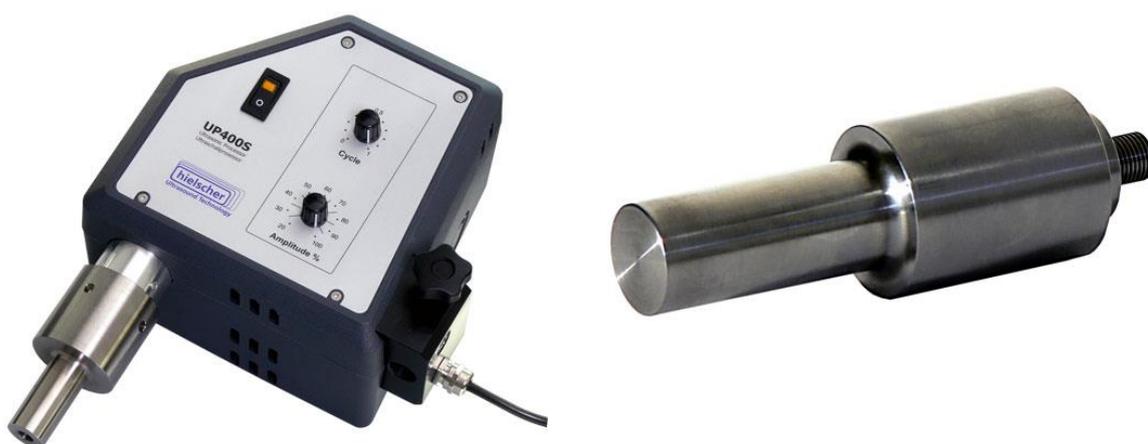
No extrato de café preparado na etapa anterior foram colocados 1,5 kg de grãos de café matéria prima e mantidos à temperatura de 5 °C por 24 horas, com o objetivo de facilitar a entrada das moléculas de água na matriz sólida e, portanto, sofrer transformações em sua morfologia promovendo um processo de relaxação da matriz sólida e consequente o aumento da área superficial e do volume dos grãos, favorecendo o processo difusional para a extração de cafeína. A variação de área e volume foram determinadas por Huamaní-Meléndez (2012), onde os grãos de café úmidos aproximaram-se em 93% da geometria semi-esférica, devido ao maior aumento de volume em relação ao aumento de área superficial dos grãos hidratados, resultando em umidade de saturação de 57,3% (BU).

4.2.2.3 Extração

Para o processo de extração utilizando-se água como solvente, foi utilizado um banho ultratermostático, Thermo Scientific™ A10 e bomba de circulação com vazão de 7 L/min para

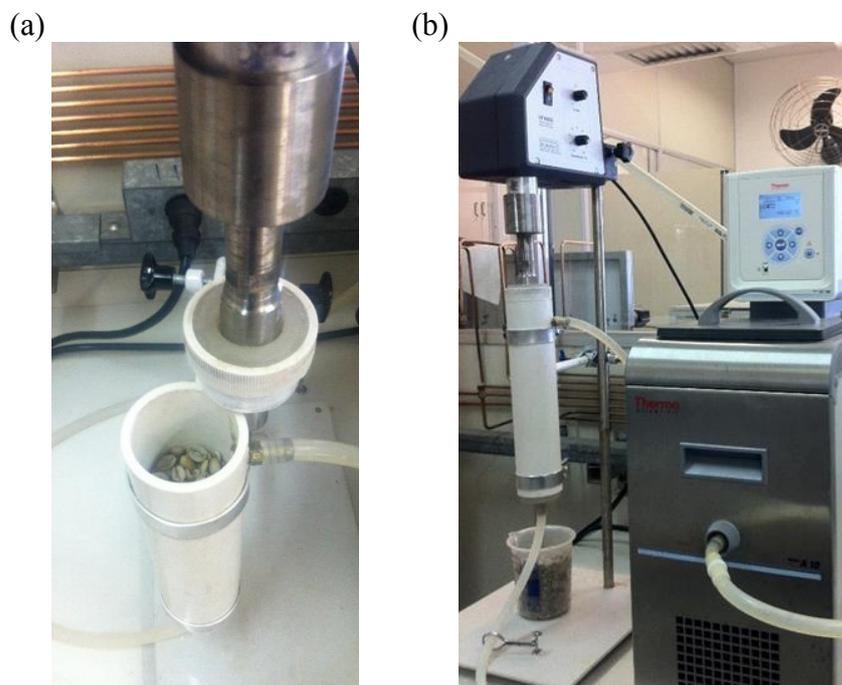
circulação da água (extrato) e manutenção de temperatura constante. Para aplicação do ultrassom foi utilizado o gerador modelo UP400S (400 W, 24 kHz) fabricado pela Hielscher Ultrasonics (Teltow, Alemanha), acoplado com um transdutor ultrassônico H14 de titânio (14 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento) que fornece um nível de pressão sonora (SPL) nominal máximo de 105 W cm^{-2} (Figura 9), o qual foi acoplado a uma célula especialmente construída para aplicação do ultrassom, com 1 L de capacidade nominal onde foram colocados os grãos de café umedecidos (200 g aproximadamente). Foram realizadas adaptações para a entrada de água na parte superior proveniente do banho ultratermostático e saída na parte inferior para retorno ao banho para circulação do extrato mantendo a temperatura constante ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 10).

Figura 9. Processador ultrassônico modelo UP 400S e sonda de titânio modelo H14



O processo foi realizado nas condições consideradas ótimas para a extração de cafeína, determinadas em trabalho anterior desenvolvido por Huamaní-Meléndez (2012). Naquele estudo o autor obteve um coeficiente de difusão para cafeína nos grãos de $7,436 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 21% maior do que no processo sem aplicação de ultrassom. As condições utilizadas foram: temperatura $55 \text{ }^\circ\text{C}$, potência 105 W cm^{-2} e 50% de ciclo de ultrassom com tempo de processamento de 145 minutos por batelada contado a partir do momento que a temperatura estabilizava em $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o processo de extração foi realizada a secagem em estufa a vácuo a 30 kPa em temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, até umidade final na faixa de 10 a 12% (BU).

Figura 10. Equipamento completo para extração com água e ultrassom: (a) Célula aberta contendo carga de grãos de café para serem descafeinados, (b) Célula carregada acoplada à sonda e banho ultratermostático.



4.2.1 Extração de cafeína com solvente água – SWISS WATER

A empresa de café Swiss Water Decaffeinated Coffee Company Inc. utiliza o método “SWISS WATER” e seu processo de produção de café descafeinado tem início na seleção, limpeza e remoção de material estranho dos grãos de café matéria prima. Posteriormente os grãos de café são colocados em silo com água de fontes minerais, para a hidratação e preparação dos grãos de café, visando facilitar o processo de difusão de compostos solúveis em água.

Uma vez que os grãos de café encontram-se hidratados e aumentados de tamanho, a água foi drenada e os grãos transportados aos extratores, nos quais os grãos de café inchados entram em contato com a solução de café saturada dos compostos solúveis presentes nos grãos (extrato) (SWDCC, 2014). Este processo inclui uma passagem do extrato por filtros de carvão ativado, projetado para reter as moléculas da cafeína, visando não alterar os demais compostos presentes. Em cada passagem pelo filtro, o extrato vai se tornando livre de cafeína e à medida que passa novamente em contato com os grãos de café, força a difusão da cafeína presente no grão. Este processo tem uma duração aproximada de 9 horas, ao fim do qual cerca de 99,9% da cafeína é removida dos grãos. Posteriormente, os grãos de café descafeinados foram submetidos

ao processo de secagem em sistema contínuo a pressão atmosférica (temperatura do ar de secagem não informada).

No Apêndice 6 são apresentadas as imagens das matérias primas e os cafés descafeinados utilizados no presente estudo, todas as amostras de café matéria prima e café descafeinado foram empacotadas em sacolas alumínio e fechadas hermeticamente, armazenadas em laboratório com temperatura e umidade controlada até momento de realizar as análises.

4.3 Análises do Café Matéria Prima e Café Descafeinado

4.3.1 Conteúdo de água

A determinação da umidade foi realizada gravimetricamente pela perda de massa por secagem do grão de café, baseada na norma ISO 6673 (ISO, 2003). O processo consistiu em submeter uma cápsula à estufa a 105 ± 1 °C por 1 hora; em seguida a cápsula foi retirada para um dessecador, resfriada até a temperatura ambiente e pesada. Foram colocados aproximadamente 10 g de grãos de café ($Massa_{inicial}$) espalhados uniformemente no fundo da cápsula e posteriormente foram submetidos à secagem à temperatura de 105 ± 1 °C até massa constante. Ao final deste período, a cápsula contendo os grãos de café foi introduzida no dessecador, resfriada até temperatura ambiente, procedendo-se então a pesagem ($Massa_{final}$). A determinação foi realizada em triplicata e o conteúdo de água calculado pela Equação (8), com o resultado expresso em g água/ 100 g amostra úmida.

$$\text{Umidade [\% BU]} = \frac{Massa_{inicial} - Massa_{final}}{Massa_{inicial}} 100 \quad (8)$$

4.3.2 Caracterização física

Para a caracterização física dos grãos de café foi determinada a quantidade de defeitos e a granulometria das amostras de café matéria prima. A esfericidade e a densidade foram determinadas para os grãos de café matéria prima e para os grãos de café descafeinado conforme descrição na sequência.

4.3.2.1 Defeitos e granulometria

O número de defeitos foi determinado segundo a Normativa 8/2003 (BRASIL, 2003), a partir da qual, de um total de 300 g de café matéria prima das procedências COCAM e ASTRO

CAFÉ foram separados os grãos com defeitos, material estranho e impurezas, sendo contabilizados e calculada a equivalência conforme tabela apresentada no Apêndice 1.

Posteriormente a granulometria foi realizada submetendo-se os grãos por jogos de peneiras da série Tyler (Tabela 10), o café retido nas peneiras foi pesado, o resultado expresso em porcentagem.

Tabela 10. Peneiras Tyler com dimensão de abertura em milímetros (mm) e polegadas (in).

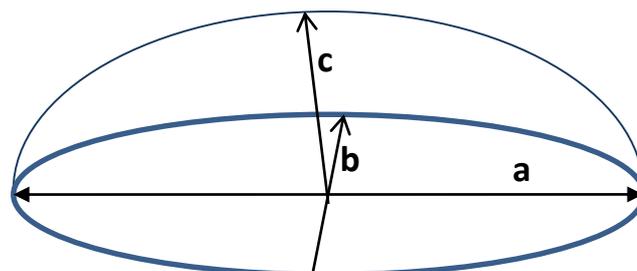
Peneira (Tyler)	Abertura		Peneira (Tyler)	Abertura	
	(mm)	(in)		(mm)	(in)
3,5	5,6	0,223	7	2,8	0,111
4	4,75	0,187	8	2,36	0,0937
5	4	0,157	10	2	0,0787
6	3,35	0,132			

4.3.2.2 Esfericidade

Para a determinação da esfericidade (S) dos grãos de café, foram coletadas aleatoriamente três alíquotas contendo 20 grãos em cada (total 60 grãos). O formato do grão foi aproximado a uma geometria semi-elipsoide, conforme desenho esquemático apresentado na Figura 11, com os três eixos medidos, comprimento (a), largura (b) e espessura (c). As medidas foram realizadas com um paquímetro digital de precisão 0,01 mm. A esfericidade (S) de cada grão foi determinada, usando a Equação 2 (MOHSENIN, 1986).

$$S = \frac{(abc)^{\frac{1}{3}}}{a} \quad (2)$$

Figura 11. Dimensões principais do grão de café



4.3.2.3 Densidade aparente

Para o cálculo da densidade aparente, foi determinado o volume aparente (V_a) utilizando massa determinada de grãos de café (aprox. 100 g), medido em proveta. Com os dados de volume (V_a) e massa (m), foram calculadas as densidades ou massa específica aparente ρ_a (Equação 3) dos grãos de café matéria prima e dos grãos descafeinados. As medidas foram repetidas em 10 sub-amostras e o resultado expresso em g/L.

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad (3)$$

4.3.3 Análises químicas

Para a quantificação de compostos químicos nos grãos de café matéria prima e café descafeinado, as amostras foram congeladas em temperaturas de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ até o momento de serem trituradas e analisadas. Foi utilizado um moinho de martelo com peneira de 2 mm, obtendo-se uma granulometria inferior a 2 mm em 85% da amostra. Todos os resultados para os conteúdos dos compostos químicos analisados foram expressos em base seca.

4.3.3.1 Determinação de cafeína e ácidos clorogênicos

Preparação da amostra: extração

A determinação de cafeína e ácidos clorogênicos foi realizada seguindo os protocolos propostos por De Maria et al. (1995) e Perrone et al. (2008), com modificações descritas na sequência. Para encontrar as melhores condições para a extração e devido ao fato de serem mencionadas na literatura diferentes técnicas para preparo de amostras (ALVES et al., 2006), foram testadas diferentes massas (0,3; 1 e 2 g) de café moído (não torrado) com três diferentes misturas de solventes:

Acetonitrila / água (5 / 95 % v/v)

Acido acético glacial / água (5 / 95 % v/v)

Água deionizada (milli-Q).

As melhores condições foram obtidas para 1 grama de amostra e para a extração realizada com água deionizada (milli-Q), considerando que os picos de absorbância com esta preparação

foram maiores (maior área) e com melhor resolução, quando comparado com os outros solventes (dados não mostrados).

O processo consistiu em colocar num balão volumétrico de 100 mL o café moído (1 g) e 50 mL do solvente (água deionizada), colocado num banho-maria à temperatura de 80°C durante 20 minutos aplicando agitação manual ocasionalmente. Posteriormente, sob agitação mecânica durante 30 minutos, a mistura foi resfriada e o volume completado com água deionizada e filtrada em papel Whatman número 1. Uma alíquota de 10 mL foi colocada em balão de 100 mL com volume completado com água deionizada; o líquido filtrado novamente por meio de uma membrana Millipore de 0,22 micra, descartando os primeiros mililitros. O filtrado foi injetado no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) acoplado a espectrômetro de massas (MS).

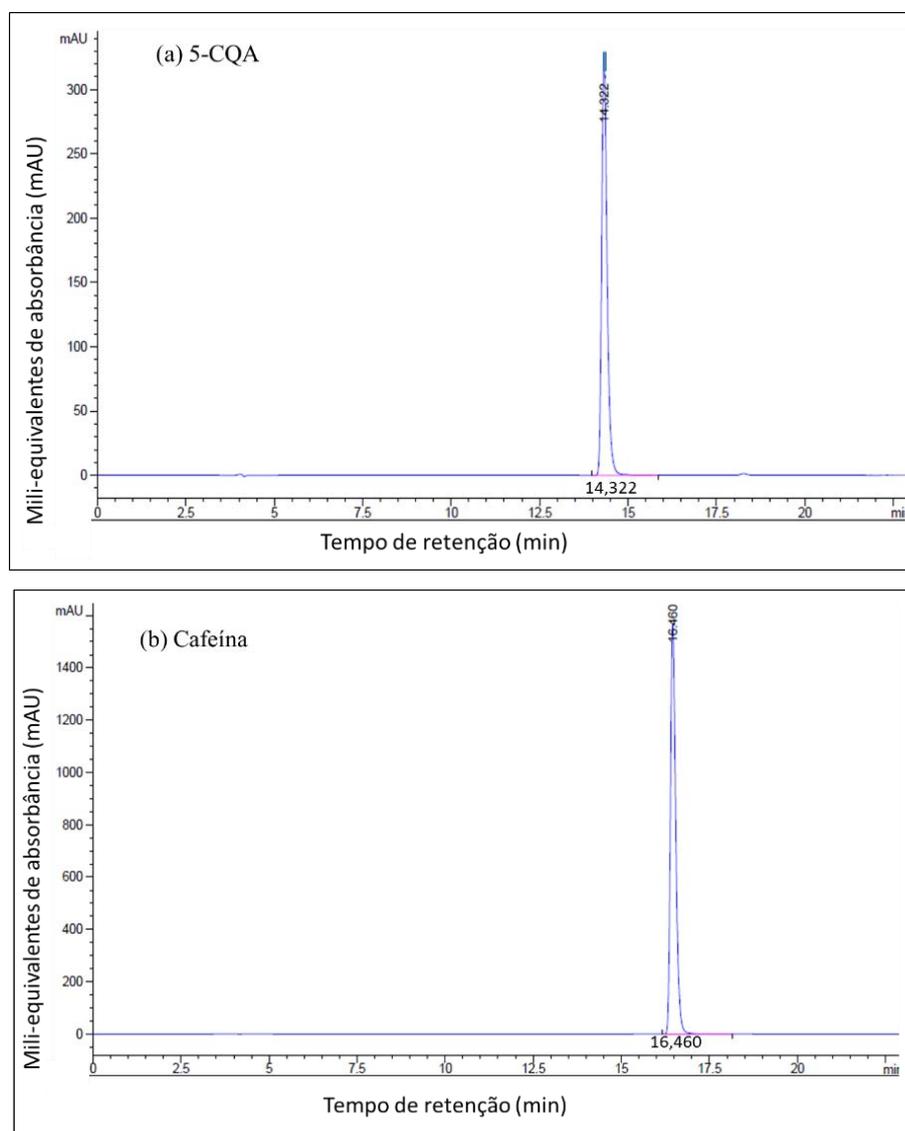
Modo de análise no HPLC acoplado a MS

Utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo 1220 Infinity LC da Agilent (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, Estados Unidos), detector UV-Vis, coluna C-18 Zorbax Eclipse Plus (4,6x250 mm, 5 µm) da Agilent, temperatura da coluna de 25 °C e injeção de 20 µL. Seguindo a metodologia relatada por Alves et al. (2006), a fase móvel foi composta por ácido acético grau HPLC e água (5/95 v/v) na fase A e acetonitrila grau MS na fase B. A vazão da fase móvel utilizada foi de 0,7 mL/minuto com gradiente variável de:

- 0 à 5 minutos A: 95% e B: 5%
- 5 a 10 minutos A: 87% e B: 13%
- 10 à 20 minutos A: 87% e B: 13%
- 20 à 23 minutos A: 95% e B: 5%

Para a determinação dos tempos de retenção foi injetada uma mistura dos padrões puros, iniciando em comprimento de onda de 320 nm para detecção de 5-CQA, e, em 15 minutos, foi alterado para 272 nm para detecção da cafeína até 23 minutos. Na Figura 12 se apresentam os cromatogramas para 5-CQA (a) para o qual o tempo de retenção foi de 14,3 minutos e para cafeína (b) com tempo de retenção de 16,5 minutos.

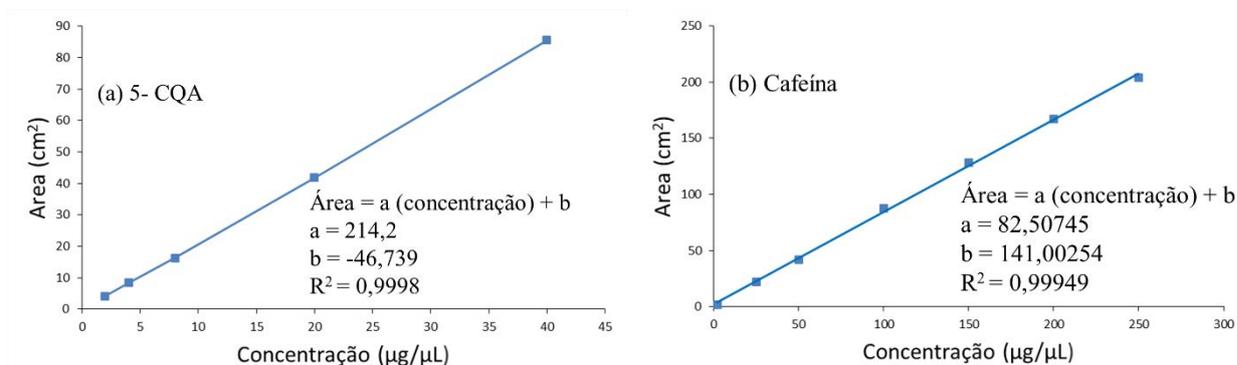
Figura 12. Perfil cromatográfico das substâncias padrão 5-CQA (a) e cafeína (b) e respectivos tempos de retenção.



Curvas de calibração de cafeína e ácidos clorogênicos para HPLC

Para a elaboração das curvas analíticas (Figura 13), foram preparadas soluções utilizando o padrão de cafeína ($\geq 99\%$ de pureza, Merck), e, para os ácidos clorogênicos foi utilizado o ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA, $\geq 98\%$ de pureza Sigma-Aldrich). A curva de calibração para a cafeína foi construída para as concentrações de 1; 5; 25; 50; 100; 200 e 250 mg/L, e, para 5-CQA as concentrações utilizadas foram 2; 4; 8; 20; e 40 mg/L. Foram injetadas as soluções padrão de cafeína e 5-CQA em duplicata, e aplicando o método dos mínimos quadrados foram determinados os coeficientes linear e angular da equação da reta (Figura 13).

Figura 13. Curvas de calibração para 5-CQA (a) e cafeína (b) na faixa de linearidade de 2 a 40 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ e 2 a 250 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ respectivamente.



Para os ácidos clorogênicos totais, foram quantificados seus isômeros utilizando a metodologia descrita em Trugo e Macrae (1984), que emprega o coeficiente de absorvidade molar de cada isômero do ácido clorogênico para determinar sua concentração, baseado no fator de resposta de um padrão autêntico de 5-CQA por meio da Equação 4. A somatória dos isômeros 5-CQA, 4-CQA e 3-CQA foi tomada como ácidos clorogênicos totais em mg/L. Os valores de absorvidades molares e massas moleculares são apresentadas na Tabela 11.

$$C_{x.CQA} = \frac{(RF)\varepsilon_1(Mr_2)A}{\varepsilon_2(Mr_1)} \quad (4)$$

onde:

$C_{x.CQA}$: Concentração de cada isômero do ácido clorogênico, expressa em mg/L.

RF: Fator de resposta obtido da curva de calibração do 5-CQA, expressa em concentração mg/L por unidade de área.

ε_1 : Absorvidade molar do isômero 5- CQA, expressa em $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

ε_2 : Absorvidade molar do isômero a determinar, expressa em $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Mr_1 : Massa molecular relativa do isômero 5-CQA.

Mr_2 : Massa molecular relativa do isômero a determinar.

A: Área do pico correspondente ao isômero a determinar.

Tabela 11. Absortividades molares e massas moleculares dos isômeros de ácidos clorogênicos; adaptado de Trugo e Macrae (1984).

Isômero	Absortividade	Massa molecular $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^4$
5-CQA	1,95	354,31
4-CQA	1,80	354,31
3-CQA	1,84	354,31
3,4-di-CQA	3,18	516,46
3,5-di-CQA	3,16	516,46
4,5-di-CQA	3,32	516,46
5-FQA	1,93	368,34
4-FQA	1,95	368,34
3-FQA	1,90	368,34

CQA: Ácidos cafeoilquínicos, FQA: Ácidos feruloilquínicos

Para calcular o conteúdo do ácidos clorogênicos totais (W_{ACT}) em g /100 g de matéria seca foi utilizada a Equação 5.

$$W_{ACT} = \frac{C_{x,CQA} V \cdot F}{1000 m_s} 100 \quad (5)$$

onde:

$C_{x,CQA}$: Concentração do ácido clorogênico, obtida da curva de calibração para o 5-CQA e, para os demais isômeros é a concentração obtida da Equação 4, expressa em mg/L.

m_s : Massa da amostra em g.

V: Volume do extrato expresso em L (0,1 L).

F: Fator de diluição (1/10).

O limite de detecção (LD), que representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada foi calculado com base na Equação 6, enquanto o limite de quantificação (LQ), que representa a menor concentração da substância em análise que pode ser medida, calculado utilizando a Equação 7. Os limites foram calculados no método baseado nos parâmetros da curva analítica (RIBANI, et al. 2004), utilizando uma relação de 10:1 para o LQ.

$$LD = \frac{3,3 \cdot S}{a} \quad (6)$$

onde:

S: Estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação.

a: Coeficiente angular da curva analítica.

$$LQ = \frac{10 \cdot S}{a} \quad (7)$$

Para calcular os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foi utilizada a curva analítica de cada composto na faixa de concentração próxima ao limite de detecção. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Limite de Detecção (LD) e de Limite de Quantificação (LQ) para os compostos cafeína e o isômero de ácido clorogênicos 5-CQA

Composto	Limite de detecção (LD)	Limite de quantificação (LQ)
		µg/µL
Cafeína	2,47	7,50
5-CQA	1,00	3,03

Espectroscopia de massas

As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas com ionização em electrospray (ESI-MS) e detecção de íons por armadilha iônica, modelo 500-MS Ion Trap da Varian (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA).

Para identificar os isômeros dos ácidos clorogênicos provenientes do ácido cafeoilquínico (3-CQA, 4-CQA e 5-CQA) e os produtos da fragmentação da cafeína, foi operada a fonte de ionização por electrospray com nebulizador de nitrogênio no modo negativo na faixa 0 a 15 min para ácidos clorogênicos e de 15 a 23 min em modo positivo para cafeína. O sistema foi operado em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM da sigla em inglês) para a determinação dos íons parentais precisos de relação massa/carga (m/z) e no modo turboScan MS/MS para obter a fragmentação dos íons parentais. Para a otimização das condições de funcionamento do MS foi utilizado o padrão de 5-CQA e cafeína. Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros ótimos de operação para cada composto.

Tabela 13. Parâmetros de otimização para ácidos clorogênicos e cafeína em espectrometria de massas

Parâmetro	5-CQA	Cafeína
Modo de ionização	Negativo	Positivo
Íon Parental (m/z)	[CQA-H] ⁻ 353	[M+H] ⁺ 195
Voltagem do capilar (v)	62,56	78,78
Voltagem de Ionização (v)	3563.78	5218.44
Radio frequência (%)	78,11	68,55
Temperatura do capilar °C	350	350

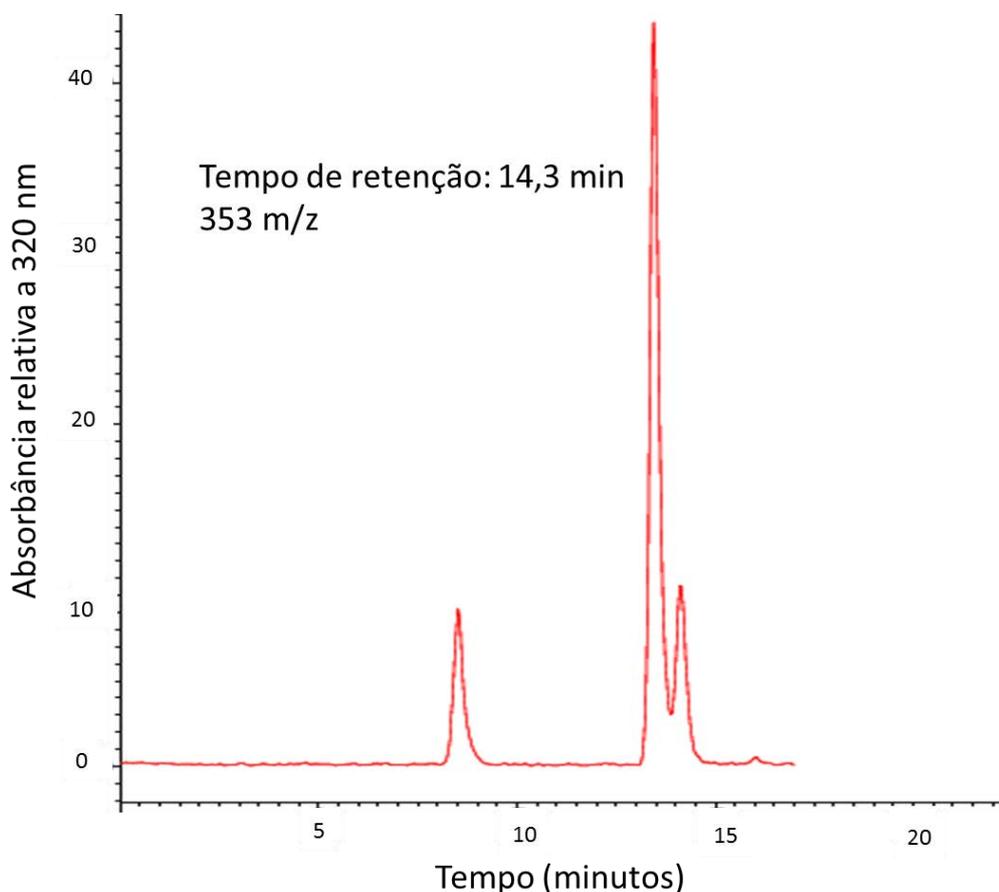
Identificação dos isômeros dos ácidos clorogênicos nos espectros de massa

Utilizando a informação obtida na cromatografia líquida de alta eficiência e com a espectrometria de massas acoplada (HPLC-MS) foram identificados os isômeros majoritários dos ácidos clorogênicos e a cafeína presentes no extrato de café matéria prima e café descafeinado por meio da comparação dos espectros de massas, espectros de fragmentação MS² e dados da bibliografia de referência proposta por Clifford et al. (2003).

Uma amostra de extrato de café matéria prima foi preparada segundo o protocolo definido com o objetivo de testar e confirmar as condições dos equipamentos. A amostra foi injetada no HPLC e automaticamente transferida para o espectrômetro de massas para então serem obtidos os cromatogramas e os espectros de massas.

A análise foi realizada extraindo o segmento dos ácidos clorogênicos obtido em 320 nm com tempo de retenção de 14,3 min, para verificar se era possível o reconhecimento dos isômeros 3-CQA, 4-CQA, e 5-CQA segundo as claves de identificação propostas por Clifford et al. (2003). Na Figura 14 é apresentado o cromatograma do extrato de café matéria prima, obtido neste segmento, com íon molecular de relação massa/carga de 353 m/z correspondente aos ácidos clorogênicos derivados do ácido cafeoilquínico. Pode-se observar três picos, um central de maior abundância e dois menores nos extremos, resultados similares aos encontrados pelos autores Clifford et al. (2003) e por Amorim et al. (2009).

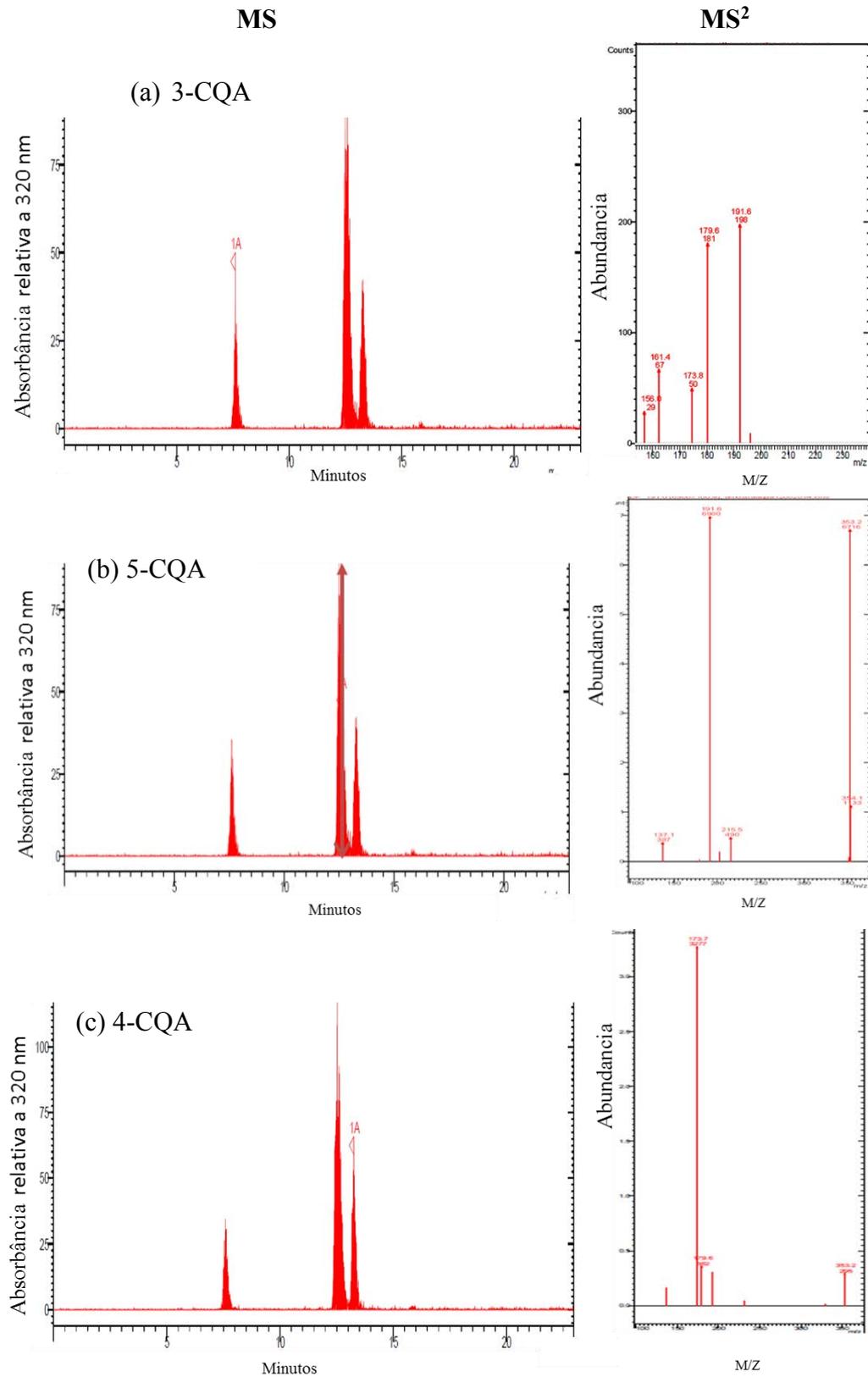
Figura 14. Espectro de massas do íon extraído encontrado em 14,3 minutos no comprimento de onda de 320 nm com relação massa/carga de 353 m/z.



Fragmentação dos espectros de massas

Na Figura 15 são apresentados os espectros de massas (MS) e a fragmentação (MS^2) de cada um dos picos encontrados. Iniciando pelo primeiro pico (a) com relação massa carga de 353 m/z, mostrou um pico base de 191,5 m/z e outro pico igualmente intenso de 179,5 m/z, o qual, segundo as claves apresentadas por Clifford et al. (2003) este corresponde ao 3-ácido cafeoilquínico (3-CQA). O segundo pico (b), o mais intenso, corresponde ao 5-ácido cafeoilquínico (5-CQA) por apresentar um pico base em 191,5 m/z e outro pico quase indetectável (<5%) de 179,5 m/z. O terceiro pico (c) com a clave proposta para identificar o 4-ácido cafeoilquínico (4-CQA) indica que deve ter um fragmento base em 173,5 m/z, o qual se apresenta nos espectros de massa com intensidade alta (abundância= 3277), indicando efetivamente tratar-se deste isômero. Com estes resultados foi possível verificar a presença dos isômeros dos ácidos clorogênicos no café matéria prima para a quantificação nas amostras de café matéria prima e café descafeinado.

Figura 15. Espectros de massas (MS) e a fragmentação (MS²) de extrato de café matéria prima dos isômeros de ácidos clorogênicos 3-CQA (a), 5-CQA (b) e 4-CQA (c).



Para cafeína, o espectro resultante da fragmentação do íon pseudo molecular protonado $[M+H]^+$ 195 m/z é apresentado na Figura 16. A fragmentação apresentou o íon base 138,8 m/z e outro íon de 111 m/z, os quais segundo o relatado em Preedy (2012) correspondem à perda de CH_3NCO e CO sucessivamente, e, à outra perda de CHO , que produz um íon pseudo molecular protonado de 167 m/z, conforme esquema de fragmentação proposto por Castro et al. (2010), conforme esquema apresentado na Figura 17.

Figura 16. Espectro de massa (MS^2) para cafeína em extrato de café matéria prima.

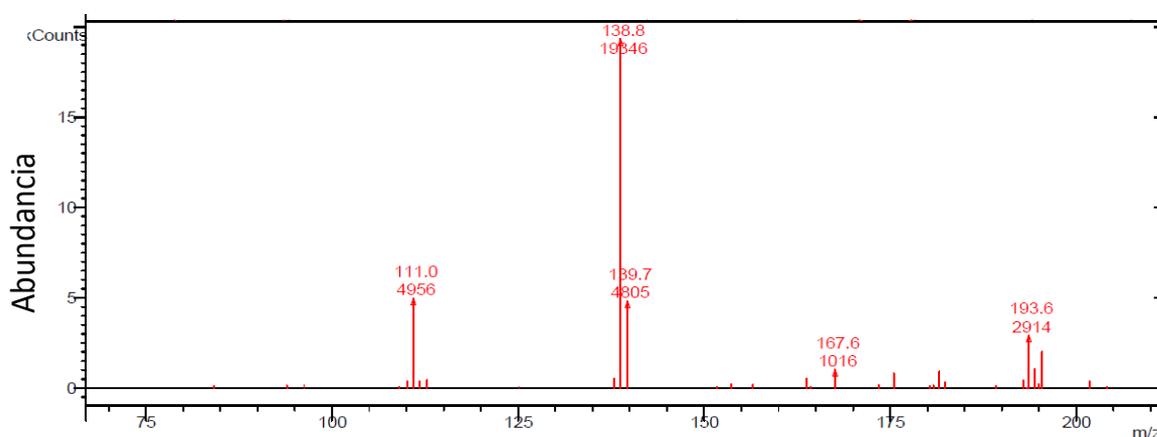
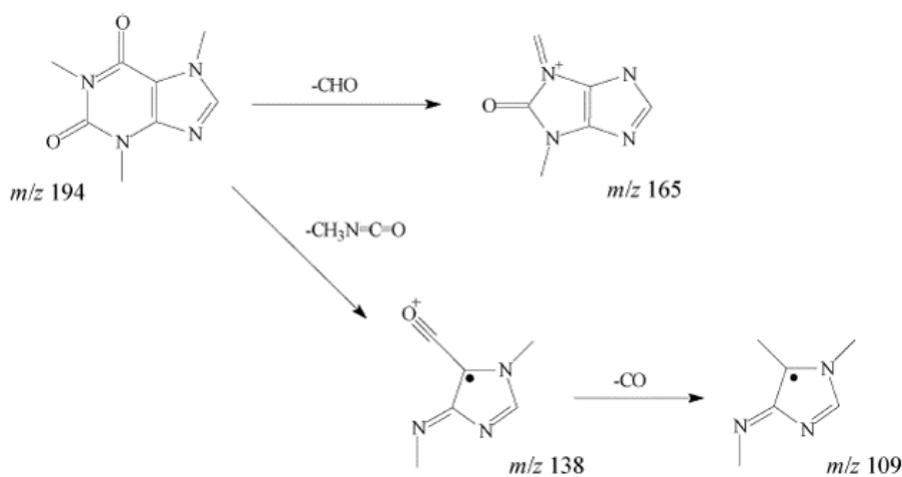


Figura 17. Esquema de fragmentação da cafeína (CASTRO et al., 2010)



4.3.3.2 Determinação de açúcares redutores, não redutores e totais

Os açúcares foram extraídos pelo método Lane-Enyon, citado na AOAC (1995) e para a quantificação foi seguido o método de Somogy (SOMOGY, 1952) a partir da curva padrão de glucose. As amostras foram analisadas no comprimento de onda de 540 nm e a absorbância comparada com os dados da curva padrão baseada na absorbância da glucose em diferentes concentrações (Apêndice 7).

Para a quantificação dos açúcares foram testadas três quantidades de café matéria prima (0,3; 1 e 2 g), das quais foi selecionada a massa de 2 g devido à faixa de medição da absorbância de acordo com limites da curva de calibração que era entre 0,2 mg/ml e 0,7 Abs (Apêndice 7). As melhores condições de extração foram atingidas com o tempo de 20 minutos e temperatura de 80 °C, complementado com agitação mecânica por duas horas.

A variação na absorbância foi menor quando as amostras foram clarificadas, para tanto foi utilizada uma solução saturada de acetato de chumbo básico, conforme recomendado por IAL (2008) para amostras com coloração intensa adicionando 3 mL no extrato de café.

Para a determinação de açúcares totais foi realizada a hidrólise ácida, para a qual as melhores condições foram obtidas com HCL concentrado numa relação de 0,1:1 (ácido:água), seguido de aquecimento durante 30 minutos em banho-maria a 86 °C.

O processo consistiu em tomar uma massa de café matéria prima moído (2 g) e adicionar 50 mL de água destilada, levados a banho-maria a 80 °C por 20 minutos e agitado mecanicamente durante duas horas. Em seguida foi medido o pH das amostras e neutralizado a pH 7 com solução de NaOH 0,1 M. Para clarificar a amostra, foi utilizada uma solução de acetato de chumbo saturado (3 mL) e completado o volume a 100 mL; as amostras foram filtradas em papel Whatman nº 1 e a solução resultante foi utilizada para a quantificação dos açúcares redutores.

Para os açúcares totais, foi tomada uma alíquota de 25 mL do filtrado anterior e hidrolisada com 5 mL de ácido clorídrico (HCL) concentrado, depois levada a aquecimento por 30 minutos em banho-maria a 86 °C. Após ter atingido o tempo, a solução foi resfriada rapidamente em banho de gelo e neutralizada com NaOH 40%, utilizando como indicador de pH papel vermelho de congo, e, a amostra neutralizada foi completado o volume para 100 mL e filtrado novamente. Os açúcares não redutores foram calculados por diferença entre o conteúdo de açúcares totais e o conteúdo de açúcares redutores.

4.3.3.3 Determinação de Lipídios

Os lipídios totais foram extraídos de café matéria prima em pó usando o método de Folch modificado (FOLCH *et al.*, 1957), usando diclorometano em lugar do clorofórmio. Neste método, 0,2 g de café em pó é homogeneizado numa mistura de 10 mL de diclorometano-metanol 2:1 (v/v), depois, filtra-se sob vácuo em funil Buchner (porosidade número 4) com uma capa compactada de Celite previamente dilapidada. Uma vez filtrado, recupera-se o pó com Celite e adiciona-se 10 mL de diclorometano-metanol 2:1. Em seguida, repete-se o processo de filtração.

Os dois filtrados coletados mais o enxágue do funil Buchner realizado com diclorometano-metanol 2:1 são colocados em funil de separação e adicionado de 4 a 5 mL de solução de NaCl 0,73% em quantidade proporcional ao volume filtrado (0,2 mL/vol filtrado) para lavar a solução lipídica. Em seguida retira-se os gases, agita-se e deixa em repouso no mínimo por 12 horas. Ao final, duas fases são obtidas, a fase inferior ou orgânica contém os solventes orgânicos na qual estão os lipídios dissolvidos e a fase superior ou aquosa na qual se encontram as moléculas não lipídicas que foram obtidas na extração. Finalmente é recuperada a fase orgânica e levada ao rotoevaporador até peso constante. O conteúdo em lipídios é determinado por gravimetria e expresso como percentagem em matéria seca (g/100 g).

4.3.3.4 pH

Para a determinação do pH do café matéria prima e café descafeinado, o extrato utilizado foi obtido a partir de 2 g de amostra moída e diluída em 50 mL de água destilada, sendo a solução agitada em agitador mecânico por 1 hora a 150 rpm. Em seguida, realizou-se a filtragem em papel de filtro e uma amostra de 5 mL da solução filtrada foi colocada em béquer para a realização da leitura do pH por meio de um pHmetro, de acordo com o método descrito na AOAC (1990).

4.3.3.5 Sólidos solúveis

A concentração e a variação nos teores de sólidos solúveis totais dos grãos de café foram determinadas de acordo com a metodologia descrita na AOAC (1990). O extrato utilizado para determinar os sólidos solúveis totais foi obtido a partir de 2 g de amostra diluída em 50 mL de água destilada, sendo agitado em agitador mecânico por 1 hora a 150 rpm. O extrato foi filtrado e uma alíquota de 5 mL foi transferida para um béquer para a leitura do teor de sólidos solúveis

em refratômetro tipo Abbe. A partir do percentual de umidade, os dados foram expressos em base na matéria seca (g/ 100 g ms).

4.4 Análise Sensorial

4.4.1 Padronização para torrefação e moagem

As amostras foram processadas num torrador de laboratório modelo TP1 fabricado pela empresa CARMOMAQ (Espírito Santo do Pinhal, SP, Brasil), com capacidade para 300 g, e com moinho para café torrado acoplado. (Figura 18).

Figura 18. Torrador de café de laboratório modelo TP1, marca CARMOMAQ.



Antes de iniciar a torra, a temperatura é estabilizada em 200 °C; após atingir esta temperatura, colocam-se os grãos de café (250 g) para serem torrados até alcançar a cor desejada de acordo com os parâmetros do sistema de classificação de torra da Associação de Cafés Especiais de América, SCAA (2013), na qual, o número de cor Agtron deve estar entre 55 e 65, o que é equivalente à porcentagem de perda de peso entre 14 e 16% para café com umidade

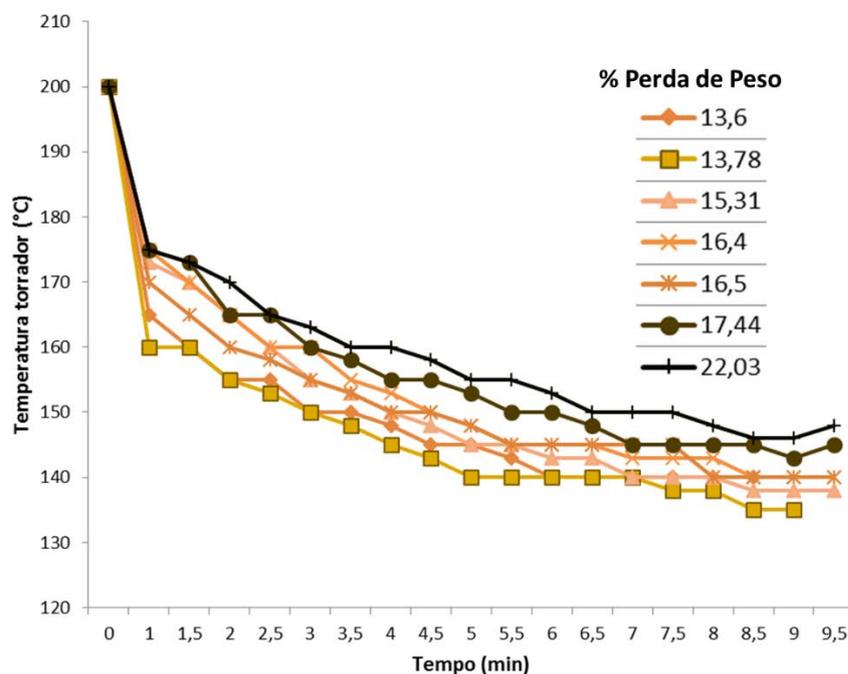
entre 10 e 12%, dados estes correspondentes a grau de torra médio (BRASIL, 2003). O tempo de torra não superou os 12 minutos nem foi menor que 5 minutos. Uma vez que o café alcançou o grau de torra desejado, o qual foi medido segundo a perda de peso, este foi resfriado com ar em placa perfurada até temperatura ambiente.

Após resfriamento, foi realizada a moagem dos grãos, sempre fazendo uma purga do moinho e descartando as primeiras gramas. O moinho foi graduado para moagem tipo média, recomendada para análise sensorial com a granulometria medida em peneiras de aço inox ASTM 20 com abertura de 0,85 mm.

Para garantir o grau de torra desejado em cada uma das amostras, foram realizadas provas de torra, para tanto foi utilizada uma amostra de café arábica com umidade de 11% (BU), a qual foi dividida em sub-amostras de 100 g, cada qual torrada monitorando-se o tempo e a temperatura, ao final da qual as amostras foram pesadas para calcular a perda de massa.

A temperatura foi fixada em 200 °C, somente quando o torrador atingia esta temperatura as amostras eram colocadas dentro do tambor rotatório momento em que a chama de gás era reduzida ao mínimo para promover uma torra suave. Foram obtidas as curvas de torra (Figura 19) para perdas de peso entre 13,6%, correspondente a uma torra clara, até 22% correspondente a torra extra forte. Na Figura 19 observa-se a tendência da temperatura com queda maior no momento de colocação da amostra, seguido de uma estabilização após cerca de 6 ou 7 minutos.

Figura 19. Temperatura em função do tempo de processo de torrefação do café arábica em diferentes graus de perda de peso.



As diferenças obtidas no grau de torra são dependentes da temperatura durante o processo, no qual torra alta é resultado de maior temperatura e maior tempo de processo, enquanto que torras claras precisam de um tempo menor e temperaturas mais baixas.

Com o intuito de correlacionar o grau de torra expressado como perda de peso com a cor do café torrado, foram realizadas medições da intensidade de cor nas amostras de café torrado provenientes dos diferentes graus de torra. As análises foram realizadas em quatro replicatas em espectrofotômetro de bancada ColorFlex, marca HunterLab, previamente calibrado com padrões de cor branco e preto. Os parâmetros medidos pela técnica estabelecida pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) consiste na percepção tricromática do espectro visível, ou seja os parâmetros de cor foram obtidos pela determinação dos estímulos causados pelas três cores primárias: azul, vermelho e amarelo que permite obter um perfil cromático real do material analisado. Para tanto, o ângulo de observação foi de 10° e a fonte de iluminação D65. A leitura foi realizada com parâmetros do CIELab*, que consistem da luminosidade (L^*), variando de 0 (escuro) a 100 (claro), e cromaticidade a^* e b^* , com a^* variando entre valores negativos para $-a^*$ (verde) e positivos $+a^*$ (vermelho), e b^* por $-b^*$ (azul) e $+b^*$ (amarelo). Com esses parâmetros foram calculados C_{ab}^* (Chroma ou índice de saturação) e h (ângulo Hue ou tonalidade) por meio das Equações 8 e 9.

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (8)$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (9)$$

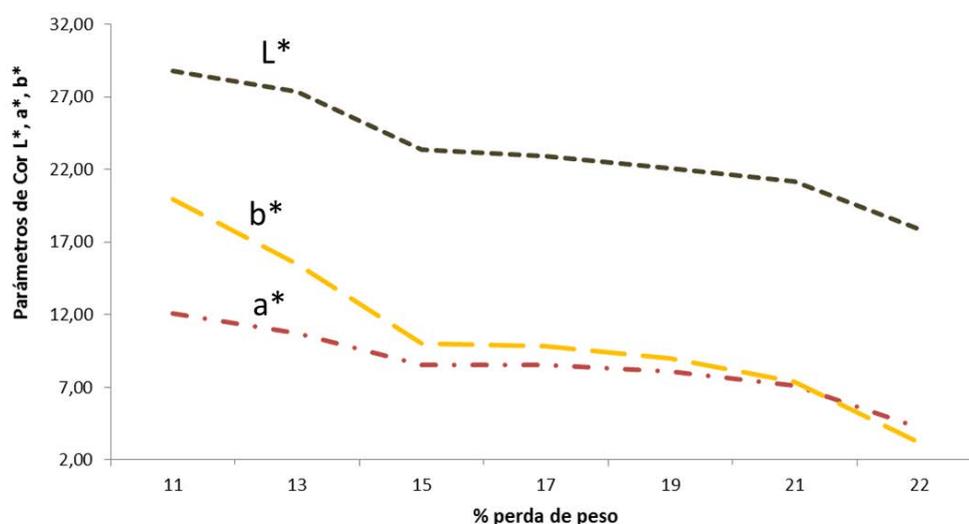
A Tabela 14 apresenta os valores médios dos parâmetros de cor, assim como a relação com o grau de torra e seu respectivo valor de Agtron, recomendado pela SCAA (2013). Pode-se observar que existe uma relação entre a perda de peso (%) e as variáveis L^* , a^* e b^* , indicando que a maior perda de peso corresponde um menor valor de L^* (escuro) e com cromaticidades entre vermelho e amarelo ($+a^*$, $+b^*$) (Figura 20).

Monteiro (2011) comparou valores médios para os parâmetros L^* , a^* e b^* , obtidos com equipamentos comerciais (Vision, Minolta e HunterLab), para medir a cor dos discos de Agtron RCCS, apresentando os resultados associados entre as duas medidas (Apêndice 8). Os resultados obtidos no presente estudo (Tabela 14) são bastante compatíveis com os encontrados por aquele autor; portanto, podendo ser utilizada satisfatoriamente a perda de peso (%) como ferramenta para prever o grau de torra nas amostras de café, com o objetivo de padronizar a torra nas amostras.

Tabela 14. Parâmetros de cor, grau de torra, valor de Agtron escala SCAA (2013), em função da perda de peso (%).

Perda de peso (%)	Parâmetros de cor					Grau de torra	Agtron/SCAA
	L*	a*	b*	Cab*	h		
13,6	28,80	12,09	19,92	23,30	58,75	Clara	75 – 95
15,31	27,36	10,74	15,48	18,86	55,25	Media	55-65
16,25	23,36	8,57	9,99	13,16	49,38	Media	55-65
16,4	22,93	8,56	9,84	13,05	48,98	Media	55-65
16,5	22,05	8,08	8,99	12,09	48,05	Media	55-65
17,4	21,18	7,11	7,41	10,27	46,18	Escura	25-45
22,03	17,90	4,24	3,20	5,31	37,04	Escura	25-45

Figura 20 Parâmetros de cor L*, a* e b* em função da perda de peso (%), em amostras de café torrado com diferentes graus de torra.



4.4.2 Análise Sensorial Descritiva

Para a avaliação sensorial das amostras de café quanto à bebida foi utilizada a metodologia proposta por Silva et al. (2012) denominada Perfil Descritivo Otimizado (PDO), a qual foi adaptada para café baseado no protocolo internacional de análise da Sociedade Americana de Cafés Especiais (SCAA, 2013). Para a realização das análises sensoriais, o projeto foi submetido e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP,

de acordo com a Resolução 466/2012 (Parecer nº 656.896). Cada uma das etapas foi desenvolvida de acordo com o protocolo seguido na sequência:

4.4.2.1 Recrutamento de candidatos para serem julgadores

O recrutamento dos julgadores foi realizado por meio de um questionário (Figura 21) enviado aos estudantes de graduação e de pós-graduação, professores e funcionários da UNESP campus de São José do Rio Preto para ser respondido “on-line”. Além dos dados pessoais, o formulário considerou o interesse em participar da equipe sensorial, a disponibilidade de tempo, o fato de gostar ou não de café, a ausência de patologias e se o candidato tinha alguma experiência como julgador de alimentos.

Os critérios para exclusão incluíram a não disponibilidade de tempo para participar do processo e algum tipo de doença relacionada com o consumo de café como gastrite ou restrição médica à cafeína. Os julgadores que aceitaram participar da pesquisa preencheram e assinaram o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (Apêndice 2) e continuaram com a participação no estudo para as etapas seguintes.

4.4.2.2 Pré-seleção de julgadores

Para a avaliação da acuidade sensorial, após o recrutamento, foram aplicados dois testes sensoriais para a pré-seleção dos participantes com base na capacidade de reconhecimento de gostos básicos e odores.

Para o teste de reconhecimento de gostos básicos, foram utilizadas soluções de sacarose, ácido cítrico, cloreto de sódio e cafeína nas concentrações apresentadas na Tabela 15, conforme Meilgaard et al. (2006). Cada candidato recebeu as soluções teste acompanhadas por um copo de água pura para limpar a boca entre uma amostra e outra (Figura 22 a), e uma ficha de avaliação (Figura 23). Foi solicitado ao julgador provar cada amostra e indicar a sensação percebida, registrando as respostas na ficha. As avaliações foram realizadas em cabines individuais, sob luz branca e apresentadas em copos descartáveis de 50 mL codificados com três dígitos, de forma sequencial, em blocos completos, de forma aleatória e balanceada.

Foram necessárias, pelo menos 70% de respostas corretas com prioridade nos gostos ácido e amargo para pré-seleção dos julgadores. Estes gostos foram escolhidos como prioridade devido ao fato que um café de qualidade superior apresentar um equilíbrio entre esses dois atributos (SCAA, 2013).

Figura 21. Ficha para o recrutamento dos julgadores**Questionário de recrutamento de julgadores para análise sensorial de café**

Desejamos formar uma equipe treinada de julgadores, capacitada para medir a intensidade das características sensoriais de Café em amostras preparadas a partir de café Arábica de qualidade superior.

Para tanto, antes da etapa de avaliação, os julgadores serão selecionados e treinados para avaliar tais amostras. No processo de seleção serão avaliadas suas habilidades sensoriais, atividade a ser realizada no mês de Março e se for selecionado para o treinamento vai então requerer sua participação com um tempo de 45 minutos semanalmente durante aproximadamente quatro meses; as sessões serão previamente agendadas.

Os treinamentos serão realizados no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP.

Se você gosta de café, quer aprender a degustar e deseja participar desta equipe por favor preencha o formulário online disponível no link abaixo ou pode também encontrar o formulário impresso na secretaria do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos.

O formulário está desenhado para ser resolvido em 3 minutos e vai estar disponível até 14 de Março.

Se tiver alguma dúvida, ou necessitar de informações adicionais entre em contato com o Professor Dr. Roger Darros Barbosa ou a mestranda Carolina Pérez Henao.

Dados Pessoais:

1. Nome completo _____
2. Telefone para contato: _____ Idade _____
3. Sexo: Masculino Feminino
4. Ocupação: Aluno/a Funcionário/a Professor/a Outro Qual? _____
5. E-mail _____

Disponibilidade de horários

6. Dias da semana disponíveis para você participar do treinamento (Pode selecionar uma ou mais opções)
 Segunda -feira Quarta -feira
 Terça -feira Quinta - feira Sexta- feira
7. Melhor Horário para você receber o treinamento: Manhã Tarde
8. Indique se você tem disponibilidade para o período programado de treinamento (Março, Abril, Maio, Junho, Julho). sim Não Parcialmente.
 Se sua resposta foi "Parcialmente", Indique qual período você não pode:
 Março Abril Maio Junho Julho

Dados de consumo e saúde

9. Indique com que frequência você consome café. diário semanal mensal nunca
 Se na pergunta anterior você responde diário, qual é a frequência de consumo
 1 vez ao dia 2 vezes ao dia 3 ou mas vezes ao dia
10. Em casos de problemas de saúde, especifique os alimentos que você não pode comer ou beber. Explique, por favor. _____
11. Você se encontra em dieta por razão de saúde? Em caso positivo, explique por favor. _____
12. Indique se você possui: Diabetes Hipertensão / alta pressão Hipotensão / Baixa pressão
 Nível de colesterol elevado Nenhuma das anteriores gastrites

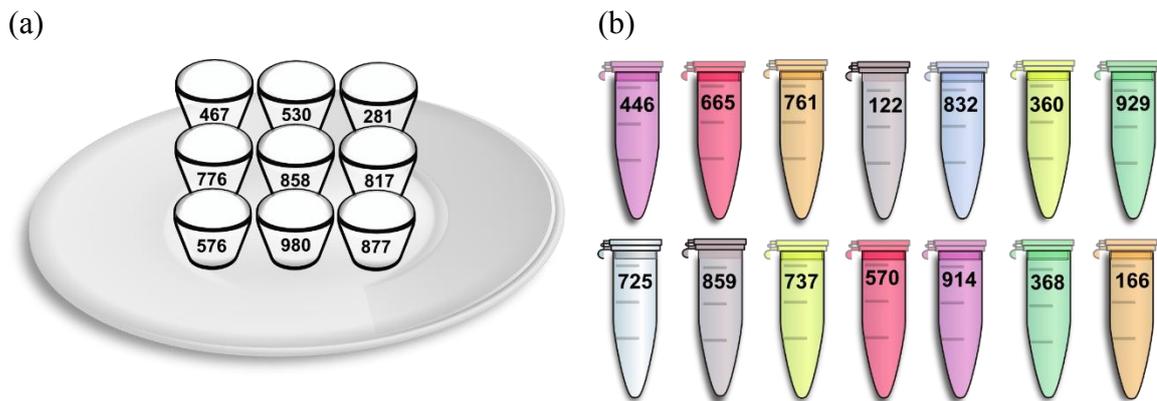
Experiência como julgador de alimentos

13. Já participou de algum teste sensorial? Sim Não.
 Se tem experiência como julgador indique: De que tipo? (pode selecionar uma ou mais opções):
 Consumidor Teste de aceitação Treinamento com especialista
14. Que critérios você usa quando escolhe o café que vai consumir? (pode selecionar uma ou mais opções)
 Sabor preço Marca Outro? Qual _____

Obrigado; Em breve estaremos em contato com você

Tabela 15. Concentração das soluções para o teste de identificação de gostos básicos.

Gosto	Concentração (%)		Composto
Doce	0,4	0,8	Sacarose
Ácido	0,03	0,05	Ácido cítrico
Salgado	0,1	0,15	Cloreto de sódio
Amargo	0,03	0,05	Cafeína

Figura 22. Esquema de apresentação dos sabores básicos (a) e dos odores (b)**Figura 23.** Modelo de ficha de reconhecimento dos gostos básicos.

Nome: _____ Data: _____					
Por favor, prove cada solução de esquerda para direita e indique com um "X" a sensação percebida: doce, salgado, amargo, ácido (azedo) ou nenhum. Enxágue a boca com água entre uma amostra e outra.					
AMOSTRA	DOCE	SALGADO	AMARGO	ÁCIDO	NENHUM
Comentários: _____					

Para o teste de reconhecimento de odores, foram utilizados aromas de alimentos e ingredientes relacionados com café como baunilha, mel, canela, laranja, menta, limão, banana e café em pó. As amostras foram apresentadas em tubos plásticos com tampa (Figura 22 b), no qual foi colocado algodão impregnado do aroma e fechado para evitar perdas de compostos

voláteis; cada aroma foi preparado duas vezes, codificado com três dígitos e apresentado de maneira sequencial, mas em ordem diferente. No primeiro momento, foi solicitado aos julgadores que cheirassem a primeira sequência de amostras, e, em seguida os julgadores deviam cheirar a segunda sequência e correlacionar as amostras idênticas às amostras da primeira sequência e, por fim, foi solicitado que os julgadores descrevessem o aroma percebido para cada amostra.

As amostras foram analisadas em cabines individuais, sob luz branca e apresentadas de forma sequencial, em blocos completos, de forma aleatória e balanceada; um modelo da ficha para avaliação e registro utilizada é apresentada na Figura 24. Foram necessários, pelo menos, 75% de acertos das respostas corretas entre os pares; considerou-se como acerto a associação correta entre as duas amostras e a descrição aproximada ou exata do aroma da amostra (MEILGAARD et al., 2006).

Figura 24. Modelo de ficha de reconhecimento dos odores básicos.

Nome: _____ Data: _____		
Tem duas séries de amostras, por favor, com as amostras da primeira série registre o código e coloque a amostra próxima ao nariz aspirando ao odor ali presente, depois com as amostras da segunda série procure as amostras idênticas às da primeira série e registre o código em frente. Por último identifique ou descreva o aroma dos pares encontrados.		
Primeira série	Segunda série	Descrição
Comentários: _____		

4.4.2.3 Termos descritivos e material de referência

Para os termos descritivos foi utilizado o método da lista prévia ("check list method") proposto por Moskowitz (1983), utilizando a lista de definições de cada descritor sensorial e das percepções mais frequentes descritas pela Organização Internacional do Café (OIC, 2013) e Organização de Cafés Especiais de América, de acordo com protocolo de análise sensorial de café da SCAA (2013).

O protocolo de degustação da SCAA estabelece 11 descritores a serem avaliados em café, dos quais foram selecionados sete (7), por serem descritores avaliados pela intensidade com qualificação numérica: Fragrância/Aroma, ausência de Defeitos (Xícara Limpa), Doçura, Sabor, Acidez, Corpo, e Avaliação Global. Os descritores de Uniformidade, Finalização, Equilíbrio e Defeitos não foram considerados neste estudo devido ao fato de serem mais utilizados para avaliações comerciais na quais a avaliação é pelo número de xícaras que apresentaram o descritor.

Na Tabela 16 são apresentados os descritores avaliados e o material de referência utilizado, descritos em seus pontos extremos de intensidade alta e intensidade inferior. O material de referência foi escolhido baseado nos estudos de Clarke e Macrae (1985), o qual explica como os cafés provenientes de processos de pós-colheita secos dão origem a bebidas duras e sabores que lembram substâncias químicas (medicinal), em contraste com os cafés provenientes de processos úmidos (lavados) que são de melhor qualidade com características de bebida suave, alta acidez e maior aroma. Os cafés provenientes de processos semi-lavados ou despulpados naturais apresentam características intermediárias entre o método seco e o lavado oferecendo um corpo médio (DUARTE et al., 2010). Assim como o estudo realizado por Oberthur et al. (2011) sobre a descrição do café da Colômbia e sua qualidade a qual é dependente da origem.

Com este material, o objetivo foi criar uma discussão aberta apoiada pelo moderador (autor do presente estudo) sobre cada um dos descritores. Foi destacado que as avaliações das amostras deveriam ser realizadas pela intensidade percebida em cada um dos descritores apresentados, iniciando no extremo baixo como o mínimo que se podia encontrar, até chegar ao extremo máximo de intensidade.

4.4.2.4 Preparo da bebida

Para todas as sessões com café torrado, a degustação foi realizada de acordo com a recomendação da SCAA (2013), na qual a porção por xícara foi de $8,25 \pm 0,1$ g de café torrado e moído para cada 150 mL de água filtrada. Foram utilizadas xícaras brancas de porcelana, a água foi aquecida até instantes antes do ponto de ebulição (aproximadamente 95 a 97 °C) e adicionada às xícaras na proporção indicada. Deixava-se a infusão por 5 minutos para ser decantada e depois era feita a quebra de crosta para percepção dos aromas, seguido pela eliminação dos resíduos da superfície, e, finalmente deixava-se resfriar até uma temperatura aproximada de 55 °C para realizar a degustação da bebida.

Tabela 16. Material de referência dos termos descritores para café.

Atributo	Referência extremo baixo	Referência extremo alto
Fragrância /aroma	Fraco: Café da espécie Robusta tipo conilon origem Brasileira, com classificação de defeitos 4/5* alto conteúdo de defeitos, torra media (14% perda de peso). Característica principal: Fermento, fenol, terra molhada.	Intenso: Café da espécie Arábica de tipo Gourmet de origem Colombiana, região Nariño cultivado a 1700 m de altitude. Característica principal: Notas doces, caramelo e sabores afrutados.
Sabor	Fraco: Café da espécie Arábica origem Brasileira, classificada como bebida Rio, com torra media (14,8% de perda de peso). Característica principal: Sabor típico e acentuado de iodofórmio	Intenso: Café da espécie Arábica de tipo excelso, origem Colombiana, região Caldas, altitude 1300 m. Característica principal: bebida suave, equilibrada, com sabor residual alto.
Acidez	Fraco: Café da espécie Arábica lavado origem Brasileira com torra media (15 % de perda de peso) Característica principal: bebida equilibrada.	Intenso: Café da espécie Arábica lavado origem Brasileira com torra media (15 % de perda de peso) e com adição de 0,05 g de ácido cítrico em cada xícara de café. Característica principal: bebida equilibrada com acidez maior.
Doçura	Fraco: Café da espécie Robusta com torra extra-forte, produto comercial da marca Pilão – Brasil. Característica principal: Café forte, amargo pronunciado.	Intenso: Café da espécie Arábica variedade Bourbon, origem Brasileira, região São Sebastião da Grama, 1200 m de altitude, com torra media, produto comercial da marca “ASTRO CAFÉ”, Brasil. Característica principal: Café suave e doce, com notas caramelo.
Corpo	Fraco: Café da espécie Arábica de origem Colombiana, região Tolima, altitude 1465 m, torra media. Característica principal: Café aromático, suave e frutado.	Intenso: Café da espécie Robusta com torra extra-forte, produto comercial da marca Pilão – Brasil. Característica principal: Café forte, amargo pronunciado.
Xícara limpa	Pouco limpa: Alta presença de defeitos - Café da espécie Robusta tipo conilon origem Brasileira, com classificação de defeitos 6/7*, alto conteúdo de defeitos, torra media (15% perda de peso). Característica principal: Bebida com sabor a iodofórmio pronunciado, terra, fungo.	Muito limpa: Baixa presença de defeitos - Café da espécie Arábica origem Brasileira, classificado por tipo em peneiras 17/18 e limpa de defeitos manualmente. Torra media (14,8% perda de peso) Característica principal: Café sem defeitos, com características equilibradas.
Avaliação global	Fraco: Café da espécie Robusta tipo conilon origem Brasileira, com classificação de defeitos 6/7*, alto conteúdo de defeitos, torra media (15% perda de peso). Característica principal: Bebida com sabor a iodofórmio pronunciado, terra, fungo.	Intenso: 70% de café da espécie Arábica, origem Brasileira, conformado por mistura de procedências de Cerrado Mineiro, Sul de Minas e Alta Mogiana com altitude superior a 1000 m, café comercial da marca “Ghini Café” com certificados de Rainforest Alliance e IBD; e o 30% conformado por café da espécie Arábica variedade Tabi, origem Colombiana região Cauca, 2000 m de altitude. Característica principal: Aroma intenso, encorpado, suave acidez cítrica e finalizando com notas de nozes e chocolate.

*Baseados na normativa de classificação Brasil (2003), apresentado no Apêndice 1.

4.4.2.5 Familiarização dos julgadores com material de referência - Treinamento

A familiarização dos julgadores com a análise sensorial de café e a forma de avaliar foi apresentada em 9 sessões de treinamento, cada uma com um objetivo específico consistindo de:

- **Sessão 1. Introdução ao mundo do café:**

No primeiro dia de encontro foi realizada uma apresentação detalhada sobre café, as variedades existentes, diferenças entre elas, os diferentes tipos de classificações de café matéria prima em função da espécie de café (arábica e robusta), número de defeitos e tipo de bebida conforme a Instrução Normativa nº 8 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2003). Foi também apresentado o protocolo definido para a análise sensorial de acordo com o protocolo da SCAA (2013), as definições do vocabulário utilizado para café e a relação existente entre compostos químicos e qualidade sensorial da bebida.

- **Sessão 2. Cafés contrastantes:**

Amostras de café com diferentes tipos de defeitos foram apresentadas com o objetivo de conhecer a aparência dos grãos defeituosos e a consequência quando estão presentes na bebida (Figura 25). Posteriormente, a partir de uma massa de café matéria prima foi solicitado a cada julgador separar os defeitos encontrados.

De modo semelhante, foram apresentadas amostras com diferentes graus de torra (Figura 26), explicando a relação da cor com grau de torra e perda de peso nas amostras de café. Também foram apresentadas amostras de café torrado contrastantes em conteúdo de defeitos e origem, cujas bebidas foram degustadas com o objetivo de iniciar a diferenciação dos sabores em café. As amostras contrastantes utilizadas para esta atividade foram:

- **Amostras contrastantes em defeitos:**

Café Arábica procedente do Paraná (Brasil) classificada como bebida dura riada com alto conteúdo de defeitos, majoritariamente de ardidos e pretos, a qual foi utilizada como amostra representante de um café defeituoso. Café arábica procedente de Tolima (Colômbia) classificado como “excelso” (categoria superior) a qual foi utilizada para apresentar o sabor de café sem defeitos e bebida de excelente qualidade.

Figura 25. Tipos de defeitos presentes em café matéria prima (ABIC, 2013).



Figura 26. Diferentes graus de torra de café matéria prima (imagem inferior) segundo as recomendações de classificação da ABIC (2013) (imagem superior).



a: Perda de peso pp 13,3 % Torra baixa (Muito claro); **b:** Perda de peso pp 13,6 % Torra baixa (claro); **c:** Perda de peso pp 15,3 % Torra media (Moderadamente claro); **d:** Perda de peso pp 16,24 % Torra media (Médio claro); **e:** Perda de peso pp 16,5 % Torra media (Médio); **f:** Perda de peso pp 17 % Torra media (Moderadamente escuro); **g:** Perda de peso pp 17,4 % Torra média/alta (Escuro); **h:** Perda de peso pp 22 % Torra alta (Muito escuro).

- **Amostras contrastantes de origem**

Café da espécie Robusta de origem Brasileira foi comparado sensorialmente com o café da espécie Arábica de origem Colombiana, o objetivo era mostrar as diferenças tanto de origem como de espécie e os tipo de processo de pós-colheita. As diferenças são devidas a que a espécie Robusta apresenta sabores menos variados e refinados comparado com o café da espécie Arábica, sua acidez é mais baixa e, por ter maior conteúdo de sólidos solúveis e cafeína, a bebida apresenta maior amargor o corpo superior. Pelo contrário, o café arábica produz bebida de melhor qualidade, sendo os aromas mais finos e requintados e os sabores mais intensos. É uma bebida mais suave, de maior acidez, e com sabores variados apresentando notas a chocolate, frutas, doces entre outros (SCAA, 2003; FARAH, A. 2006).

- **Sessões 3 a 6. Materiais de referência**

Nas sessões de treinamento seguintes foram avaliados cada um dos descritores com seus respectivos materiais de referência (Tabela 16). Cada grupo de descritores foi estudado em uma sessão, na qual foi solicitado para os julgadores ler a definição dos descritores sensoriais e depois fazer o protocolo para avaliar o café, de acordo com a seguinte subdivisão:

- **Sessão 3.** Material de referência para os descritores de Fragrância/Aroma
- **Sessão 4.** Material de referência para os descritores de Acidez e Sabor
- **Sessão 5.** Material de referência para os descritores de Doçura e Corpo
- **Sessão 6.** Material de referência para os descritores de Xícara Limpa e Avaliação Global

Cada julgador experimentou o material de referência e apresentou seus comentários sobre as percepções adicionais que encontrou nos materiais. Ao final da cada sessão, em forma de consenso, foram apresentados os comentários de todos os julgadores e definidos quais foram os resultados similares em cada uma das referências, o que permitiu conferir a característica principal de cada atributo avaliado em seus dois extremos (Tabela 16).

Nestas sessões foi explicado o uso da escala não estruturada, na qual nos extremos encontravam-se os materiais com menor e maior intensidade. Com esta ferramenta se tinha uma resposta quantitativa baseada na intensidade de cada descritor. Para a descrição qualitativa foi solicitado correlacionar as sensações percebidas para cada descritor, fazendo uso do vocabulário aprendido sobre as percepções mais frequentes, segundo a Organização Internacional do Café (OIC, 2013). Para reforçar essas percepções foi utilizado o kit de aromas do café (Le nez du café, Editions Jean Lenoir, Carnoux-em-Provence, França) o qual apresenta

36 aromas relacionados com café (Figura 27). Os aromas foram apresentados por grupos em cada uma das sessões, primeiro sem conhecimento do aroma para tentar se descobrir e depois conhecendo a identidade. A utilização desses 36 aromas permitiu uma ampliação das percepções dos julgadores.

Figura 27. Aromas relacionados com café – Kit aromas do café



Identificação dos 36 Aromas: Terra, Batata, Ervilhas, Pepino, Palha, Cedro, Cravo, Pimenta, Sementes de coentro, Baunilha, Chá Rosa, Flor de café, Polpa de café, Groselha, Limão, Damasco, Maça, Mantega, Melado, Couro, Arroz basmati, Torrada, Malte, Xarope de malte, Caramelo, Chocolate escuro, Amêndoa torradas, Amendoim torrado, Avelãs torradas, Nozes, Carne cozinhada, Fumaça, Tabaco, Café torrado, Medicinal, Borracha.

A ficha de avaliação (Figura 28) utilizada foi baseada no conceito de descritores por intensidades da SCAA (2013) e adaptada para os descritores escolhidos para o presente estudo, na qual os extremos representaram as referências descritas, com comprimento de 5 cm numa escala não estruturada. Nesta escala, o julgador realiza sua avaliação pela intensidade do descritor e após a medição é calculada dividendo o comprimento de 5 cm em dez valores, iniciando em zero (0) no extremo esquerdo da linha até dez (10) no extremo direito, onde uma medição de 2,5 cm (metade da escala) equivale a nota 5 e assim por diante. Esta forma é similar as utilizadas nos processos de avaliação de café da SCAA (2013).

- **Sessão 7. Teste de descritores I: Fragrância/Aroma, Sabor, Xícara Limpa e Avaliação Global**

Este grupo de descritores foi avaliado em conjunto considerando que têm uma relação direta com a presença de defeitos ou sabores desagradáveis que podem influenciar o resultado. O objetivo foi avaliar o grau de consenso dos julgadores com os treinamentos e a repetibilidade,

assim como incluir amostras objeto deste estudo, as quais foram avaliadas sem dar a identificação para os julgadores, prevendo proporcionar a percepção de café descafeinado.

O café utilizado para as análises foi café descafeinado em grão fornecido pela empresa COCAM proveniente do processo de extração com diclorometano e café descafeinado em grão fornecido pela empresa ASTRO CAFÉ proveniente do processo de extração com água denominado SWISS WATER.

As amostras, não identificadas para os julgadores, foram apresentadas com códigos de três dígitos e nos extremos das amostras foram colocados os materiais de referência alto e baixo, cada amostra foi apresentada em três repetições e os julgadores avaliaram todas as amostras e repetições de maneira simultânea.

Figura 28. Ficha de avaliação para análise sensorial de café

Ficha de avaliação de café								
Nome: _____			Data: ____/____/____					
Avalie a amostra codificada e indique a intensidade percebida de cada atributo marcando com um traço vertical sobre a escala.								
Amostra #	Nível de torra	Fragrância /aroma	-----		Xícara limpa	-----		
			Fraco	Intenso	Pouco	Muito	Fraco	Intenso
		Notas:	-----		Notas:	-----		
		Sabor	-----		Acidez	-----		
			Fraco	Intenso	Fraco	Intenso	Fraco	Intenso
	Notas:	-----		Notas:	-----			
	Avaliação global	-----		Comentários:				
		Fraco	Intenso					

- **Sessão 8. Teste de descritores II: Acidez, Corpo e Doçura**

Este grupo de descritores foi avaliado em conjunto por terem em comum que as avaliações serem também realizadas pela intensidade, mas independentemente da presença de defeitos ou sabores estranhos. As amostras utilizadas foram cafés contrastantes nestes atributos tais como, café descafeinado fornecido pela empresa COCAM o qual foi torrado com grau médio (15,2 % perda de peso), e outros dois cafés comerciais, um de café matéria prima arábica em grão tipo exportação, origem brasileira, o qual foi torrado em grau médio (15,7% perda de peso), e, outro café torrado em grão denominado Gourmet, com torra media, espécie arábica, orgânico da marca Native, de origem brasileira. As amostras foram apresentadas codificadas e

cada julgador experimentou duas vezes a amostra de café descafeinado da COCAM e uma vez cada amostra comercial, com objetivo de avaliar o poder de discriminação dos julgadores. O material de referência dos descritores acidez, corpo e doçura foram colocados nos extremos das amostras para a respectiva análise.

- **Sessão 9. Resumo de todos os descritores avaliados:**

Nesta sessão foram apresentadas todas as amostras de café que representavam cada um dos descritores de forma conjunta (baixos e altos), e foi avaliado um café comercial tipo Gourmet com torra media, espécie arábica, orgânico da marca Native, procedência brasileira. O treinamento consistiu em simular o processo de avaliação das amostras reais, porém o processo foi realizado de forma conjunta. Todos os julgadores experimentavam a amostra e depois experimentavam os materiais de referência e assinalavam na ficha sua avaliação. No final com ajuda do moderador se fez um consenso da avaliação em cada atributo, deste modo foram alinhados todos os julgadores e foram sanadas as dúvidas e diferenças entre eles no momento da avaliação.

4.4.2.6 Avaliação das amostras utilizando o Perfil Descritivo Otimizado -PDO

Para a avaliação foram apresentadas as amostras de café matéria prima e café descafeinado descritas nas Tabelas 8 e 9 que resumidas são como segue:

- Café matéria prima de procedência COCAM - (CVC).
- Café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ - (CVA)
- Café descafeinado utilizando como solvente diclorometano e secagem convencional, COCAM - (DDC).
- Café descafeinado utilizando como solvente diclorometano e secagem sob vácuo, UNESP - (DDV).
- Café descafeinado utilizando como solvente água e auxiliado por ultrassom, secagem sob vácuo, UNESP – (DAU)
- Café descafeinado utilizando como solvente água procedente do processo SWISS WATER, ASTRO CAFÉ – (DAS).

Cada amostra de café foi avaliada duas vezes (total 12 avaliações por julgador); cada julgador participou de quatro sessões de avaliação (uma sessão por dia); em cada sessão

avaliava três amostras, com intervalos de tempo de pelo menos uma hora de descanso entre a avaliação de cada amostra; com as amostras codificadas com três dígitos aleatórios, apresentadas junto com as amostras de referência nos extremos. Antes de iniciar as análises foi distribuído um roteiro de avaliações (Figura 29). Cada julgador provou todas as amostras e avaliou cada descritor fazendo uma marcação na ficha de avaliação de acordo com a intensidade percebida depois de ser comparado com o material de referência. Este procedimento permitiu que o julgador comparasse as amostras entre si e com as referências antes de alocar a intensidade do descritor sensorial na escala de avaliação. Com este procedimento, a metodologia adaptada para café difere da proposta original de Silva et al. (2012), na medida em que os julgadores avaliam em conjunto os descritores para café para cada amostra, considerando que a bebida tem que ser provada quente de acordo com o protocolo específico estabelecido pela SCAA (2003); enquanto na metodologia original se avalia os descritores em separado para todas as amostras.

4.4.2.7 Tabulação das avaliações sensoriais

Cada ficha de avaliação por julgador e por atributo foi quantificada medindo-se a marcação feita sobre a escala não estruturada da ficha, assim como também foram registradas todas as anotações feitas pelos julgadores para as amostras analisadas.

4.5 Análises dos Resultados

As análises estatísticas foram realizadas com o software XLSTAT (ADDINSOFT, 2014) para determinar a existência ou não de diferenças significativas entre as amostras, para as variáveis físicas, os compostos químicos e a avaliação sensorial. Para a comparação quantitativa das variáveis físicas e químicas foi realizada a análise da variância (ANOVA), sendo consideradas significativas as diferenças quando $p \leq 0,05$.

Para a avaliação sensorial, foi avaliada a repetibilidades e consenso dos julgadores por meio de Análise Procrustes Generalizada, e da avaliação sensorial das amostras foi realizado o perfil sensorial de cada amostra avaliada e realizada análise de variância para a comparação dos descritores das amostras.

A comparação entre as médias foi determinada pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

A relação entre dados quantitativos e qualitativos foi realizada por meio de análise de estatística multivariada, usando análise de componentes principais para se determinar as variáveis que têm o maior efeito na discriminação entre amostras de café, baseados na intensidade percebida para cada atributo, assim como também foi realizado um análises de correlação de Pearson ao nível de 5% de significância para encontrar as relações existente entre as variáveis químicas e sensoriais.

Figura 29. Folha explicativa para o processo de avaliação das amostras de café



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da Caracterização Física

5.1.1 Granulometria e defeitos

Na Tabela 17 é apresentada a caracterização física das duas matérias primas (CVC e CVA) e o respectivo valor de equivalência; a somatória de equivalências fornece o tipo de café conforme a Normativa 8/2003 (BRASIL, 2003), (Apêndice 1). O café matéria prima procedência COCAM (CVC) foi classificado segundo os defeitos em café tipo 5/6 (ou 5-15) e o café matéria prima procedência ASTRO CAFÉ (CVA) foi classificado em café tipo 2/3 (ou 2-40). Segundo a classificação obtida, as duas matérias primas são diferentes, sendo o café de procedência ASTRO CAFÉ de melhor qualidade por apresentar menor quantidade de grãos com defeitos. Devido a essas diferenças nas matérias primas as análises posteriores foram realizadas comparando cada café descafeinado com sua correspondente matéria prima sem fazer comparações entre amostras provenientes de diferentes matérias primas.

Tabela 17. Caracterização e classificação do café matéria prima em função dos defeitos.

Defeito	Café matéria prima COCAM		Café matéria prima ASTRO CAFÉ	
	Número de grãos	Equivalente	Número de grãos	Equivalente
Preto	20	20	0	0
Ardido	8	4	10	5
Verde	15	3	8	1
Conchas	21	7	0	0
Chocho	6	1	3	1
Quebrados	72	14	12	2
Brocados	15	3	10	2
Coco	1	1	0	0
Marinheiro	3	1	0	0
Cascas	2	2	0	0
Pau/Pedras	1	1	0	0
Total		57		11
Tipo		5-15 ou 5/6		2-40 ou 2/3

A classificação das amostras pela granulometria foi realizada empregando peneiras com aberturas da série Tyler a partir da peneira número 3,5 até a peneira número 10 e fundo para as impurezas. Para a classificação foram pesadas 300 g de café e colocadas nas peneiras, submetido a vibração, o café retido em cada peneira foi pesado e o resultado expressado em porcentagem.

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios e o desvio padrão da classificação por tamanho dos grãos do café matéria prima de procedência COCAM (CVC) e o café descafeinado obtidos a partir desta matéria prima tais como, café descafeinado com diclorometano e secagem

convencional (DDC), café descafeinado com diclorometano secado sob vácuo (DDV) e café descafeinado com água auxiliado por ultrassom (DAU).

Na Figura 30 são apresentadas as distribuições de tamanho dos grãos de café nas peneiras, iniciando na peneira 3,5 até a peneira 7, assim como as diferenças significativas encontradas para as amostras em cada peneira analisada. As letras representam a comparação de medias pelo teste de Tukey com 95% de confiabilidade. O café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU) foi o único que apresentou diferença significativa em relação aos demais cafés para a peneiras 3,5 (peneira de maior tamanho de grão), devido a que apresentou menor tamanho nesta peneira quando comparada com a matéria prima (CVC). Este resultado indica que pode ter ocorrido possíveis fragmentações dos grãos no processo de descafeinação, o que ocasionou redução no tamanho dos grãos maiores.

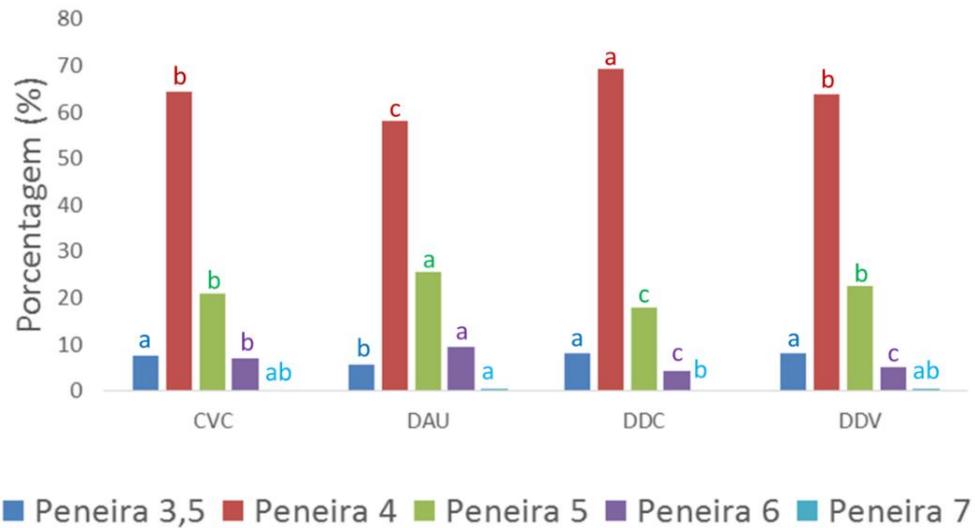
Para o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ (CVA) e o café descafeinado com água da mesma empresa (DAS) obtida desta matéria prima, os resultados dos valores médios e o desvio padrão da classificação por tamanho dos grãos são apresentados na Tabela 19. Na Figura 31 é apresentado as diferenças estatísticas encontradas na análise de variância (ANOVA) no qual encontrou-se diferenças significativas nas peneiras 4; 5; 6 e 7. Os resultados mostram que o café descafeinado somente com água não apresentou alterações significativas no tamanho dos grãos retidos na peneira superior de abertura 3,5.

Tabela 18. Granulometria dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.

Amostras	Grãos retidos (%) \pm Desvio Padrão							
	Peneira Tyler 3,5	Peneira Tyler 4	Peneira Tyler 5	Peneira Tyler 6	Peneira Tyler 7	Peneira Tyler 8	Peneira Tyler 10	Fundo
CVC	7,60 \pm 0,91	64,34 \pm 1,44	20,86 \pm 1,03	6,85 \pm 1,11	0,23 \pm 0,16	0,10 \pm 0,15	0,01 \pm 0,03	0,00
DDC	8,09 \pm 0,78	69,42 \pm 2,14	17,87 \pm 1,98	4,32 \pm 0,59	0,07 \pm 0,05	0,15 \pm 0,10	0,07 \pm 0,10	0,00
DDV	8,01 \pm 1,25	63,92 \pm 2,77	22,45 \pm 2,14	5,16 \pm 1,13	0,36 \pm 0,62	0,08 \pm 0,10	0,02 \pm 0,05	0,00
DAU	5,64 \pm 0,52	58,08 \pm 1,92	25,65 \pm 1,54	9,55 \pm 1,44	0,54 \pm 0,24	0,53 \pm 0,32	0,00 \pm 0,00	0,00

CVC: café matéria prima da COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano da COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.

Figura 30. Caracterização granulométrica de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.



CVC: café matéria prima de COCAM; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo.

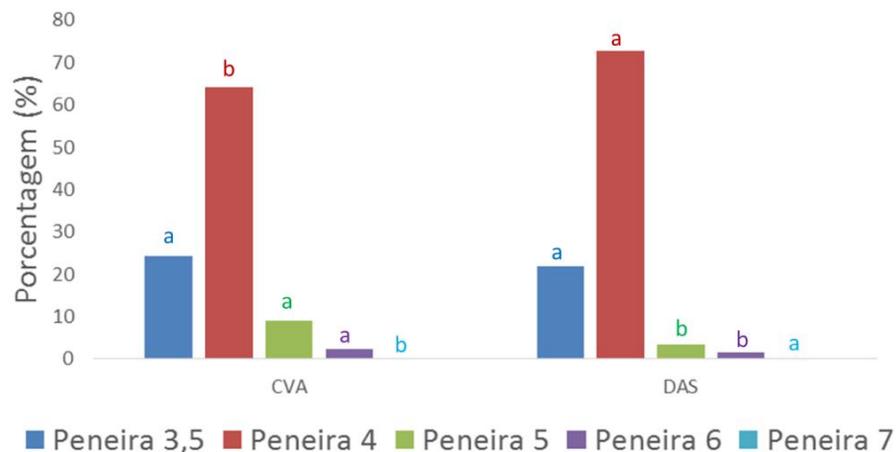
a,b,c: Letras diferentes nas barras de mesma cor indicam diferenças estatísticas significativas ($p \leq 0,05$)

Tabela 19. Granulometria dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ.

Amostras	Grãos retidos (%) \pm Desvio Padrão							
	Peneira Tyler 3,5	Peneira Tyler 4	Peneira Tyler 5	Peneira Tyler 6	Peneira Tyler 7	Peneira Tyler 8	Peneira Tyler 10	Fundo
CVA	24,28 \pm 2,87	64,17 \pm 1,49	9,01 \pm 0,93	2,42 \pm 0,68	0,07 \pm 0,05	0,04 \pm 0,07	0,01 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00
DAS	22,00 \pm 3,33	72,69 \pm 2,87	3,35 \pm 0,79	1,62 \pm 0,18	0,25 \pm 0,19	0,08 \pm 0,11	0,02 \pm 0,07	0,00 \pm 0,00

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ.

Figura 31. Caracterização granulométrica de café matéria prima procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado obtido desta matéria prima.



CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ.

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas ($p \leq 0,05$)

5.1.2 Esfericidade e densidade aparente

A Tabela 20 apresenta os valores médios, desvio padrão e resultados da análise de variância (ANOVA) para os parâmetros físicos de densidade aparente, comprimento, largura, espessura e esfericidade do café matéria prima de procedência COCAM (CVC) e cafés descafeinados obtidos a partir desta matéria prima, como o café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC), café descafeinado com diclorometano secado sob vácuo (DDV) e café descafeinado com água auxiliado por ultrassom (DAU).

Para o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e seu respectivo café descafeinado com água (DAS) os resultados da comparação de medias (teste t de Student) são apresentados na Tabela 21.

No Apêndice 5 encontram-se os diagramas de Box-plot para cada um dos parâmetros físicos analisados, para o café de procedência COCAM Apêndice 5a e café de procedência ASTRO CAFÉ Apêndice 5b, para fins de comparação.

Tabela 20. Caracterização física dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência COCAM.

Amostra	Umidade (%bu)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Esfericidade	Densidade (g/L)
Média ± desvio padrão						
CVC	10,9	9,00 ± 0,52 ^a	6,65 ± 0,40 ^{ab}	3,52 ± 0,27 ^{ab}	0,66 ± 0,03 ^c	668,49 ± 5,65 ^a
DDC	11,1	9,11 ± 0,62 ^a	6,78 ± 0,47 ^a	3,51 ± 0,26 ^{ab}	0,66 ± 0,04 ^c	644,38 ± 5,88 ^b
DDV	12,9	8,08 ± 0,73 ^c	6,47 ± 0,56 ^b	3,66 ± 0,44 ^a	0,71 ± 0,05 ^a	661,43 ± 6,08 ^a
DAU	10,5	8,43 ± 0,78 ^b	6,72 ± 0,58 ^a	3,42 ± 0,33 ^b	0,69 ± 0,05 ^b	616,22 ± 7,17 ^c

CVC: café matéria prima da COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano da COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

A análise de variância mostrou diferença significativa para todos os parâmetros físicos com 95% de probabilidade. Os resultados da comparação de medias mostraram que o café matéria prima procedente de COCAM (CVC) comparado com o café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC) não apresentaram diferenças estatísticas significativas para todos os parâmetros físicos analisados, exceto para densidade aparente que foi menor para o café descafeinado (DDC).

Na comparação do café matéria prima procedente de COCAM (CVC) com o café descafeinado com diclorometano e secado sob vácuo (DDV) houve diferença significativa para

o comprimento, o qual foi maior para o café matéria prima (CVC); e para a esfericidade, a qual foi maior para o café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV).

O café matéria prima procedente de COCAM (CVC) comparado com o café descafeinado com água e auxiliado com ultrassom (DAU) apresentou diferenças estatísticas nas características de comprimento, esfericidade e densidade aparente; sendo que o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) apresentou a menor densidade entre todas as amostras.

Na Tabela 21 encontram-se os resultados da comparação entre o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ (CVA), com sua respectivo café descafeinado com água da mesma empresa (DAS). Os parâmetros de comprimento, largura, espessura e densidade apresentaram diferenças significativas, no entanto, a esfericidade não apresentou diferença.

Ainda que foram encontradas diferenças entre os valores nos parâmetros estudados para café matéria prima (CVA) e o café descafeinado com água procedente do processo SWISS WATER (DAS), os valores foram pequenos (com valor-p de 0,06 para comprimento; 0,002 para largura, $5,39 \cdot 10^{-8}$ para espessura e 0,009 para densidade comparados com os valor-p da Tabela 20 que para todas as variáveis foi menor de 0,0001) sugerindo que este processo de descafeinação com água tem menor efeito nas características físicas finais dos grãos (Tabela 21).

Os valores de densidade aparente para café matéria prima estiveram na faixa 668,5 e 668,82 g/L, valores similares aos relatados por Franca et al. (2005) em estudo sobre a composição de café matéria prima e café torrado de diferentes qualidades de café do Brasil, os quais relataram maiores densidades aparentes para os cafés de classificação mole e estritamente mole com valores variando entre 650,8 e 641,9 g/L respectivamente. Os valores mais baixos para densidade aparente foram obtidos para os cafés de menor qualidade como o café Riado e Rio Zona com valores de 634,7 e 639,4 g/L, respectivamente.

Tabela 21. Caracterização física dos grãos de café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ.

Amostra	Umidade (%bu)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Esfericidade	Densidade (g/L)
Média ± desvio padrão						
CVA	11,00	9,89 ± 0,55 ^a	7,31 ± 0,30 ^a	3,91 ± 0,25 ^a	0,66 ± 0,02 ^a	669,82 ± 4,27 ^b
DAS	10,06	9,59 ± 0,65 ^b	7,12 ± 0,35 ^b	3,63 ± 0,28 ^b	0,66 ± 0,03 ^a	677,58 ± 7,21 ^a

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ.

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

Segundo Franca et al. (2005) o tamanho dos grãos, a presença de defeitos e densidade do café matéria prima são parâmetros importantes para o processo de torra, pois grãos muito pequenos podem alcançar graus de torras maiores e ocasionar sabores desagradáveis de fumaça na bebida de café, assim como o café de densidade maior deve ser torrado de forma lenta para dar tempo que o inchamento do grão ocorra e permita a formação de compostos químicos próprios do processo.

Nas amostras de café descafeinado do presente estudo foi encontrado que o processo de descafeinação com solvente diclorometano sob secagem convencional (DDC) e descafeinado com solvente água e auxílio de ultrassom (DAU) obtiveram os menores valores para densidade aparente, mas o café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU) assim como o descafeinado com água proveniente do processo SWISS WATER (DAS) apresentaram mudanças pequenas nas características físicas dos grãos comparadas com as mudanças encontradas nos cafés descafeinados utilizando diclorometano, podendo-se concluir que o café descafeinado com água apresenta características semelhantes à matéria prima o que ajuda a ter um processo de torra padronizado, sem incorrer a mudanças fortes ou sabores estranhos por causa de defeitos no processo de torrefação na bebida de café.

5.2 Resultados das Análises Químicas

5.2.1 Quantificação de cafeína e ácidos clorogênicos

- **Análise da fragmentação dos espectro de massas de cafeína e ácidos clorogênicos**

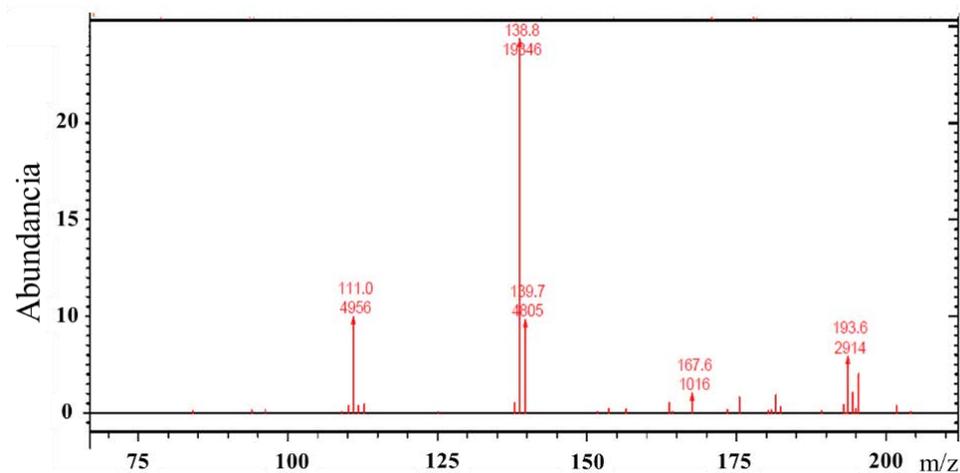
O espectro de massas foi utilizado para a confirmação da identidade dos compostos químicos cafeína e os isômeros maioritários derivados do ácido cafeoilquínico denominados CQA.

Para cafeína, o espectro resultante da fragmentação do íon pseudo molecular protonado $[M+H]^+$ 195 m/z é apresentado na Figura 32. Na primeira Figura 32(a) pode-se observar o espectro de massas do café matéria prima, e na segunda Figura 32(b) encontra-se a fragmentação deste íon, obtendo-se o íon base 138,8 m/z e outro íon de 111 m/z, os quais, segundo o relatado em Preedy (2012), correspondem à perda de CH_3NCO e CO sucessivamente, e, à outra perda de CHO , que produz um íon pseudo molecular protonado de 167 m/z, conforme esquema de fragmentação proposto por Castro et al. (2010) apresentado na Figura 17 (Item 4.3.3.1). Na terceira Figura 32(c) é apresentada a fragmentação para o café descafeinado, na qual pode-se observar que continuam existindo os íons base iguais aos

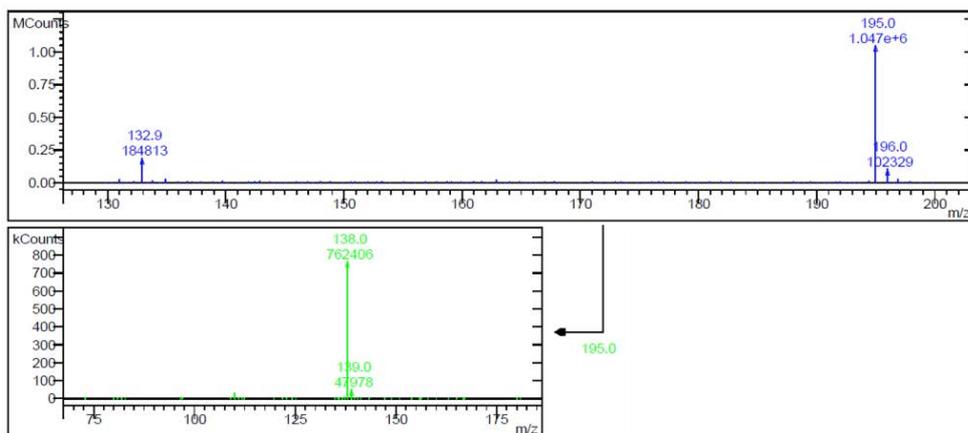
encontrados no café matéria prima, porém, com alteração na abundância, indicando que as amostras tem menor quantidade de cafeína detectada mesmo após processo de descafeinação.

Figura 32. Espectro de massas em café matéria prima (a), fragmentação (MS^2) para cafeína do café matéria prima (b) e café descafeinado (c).

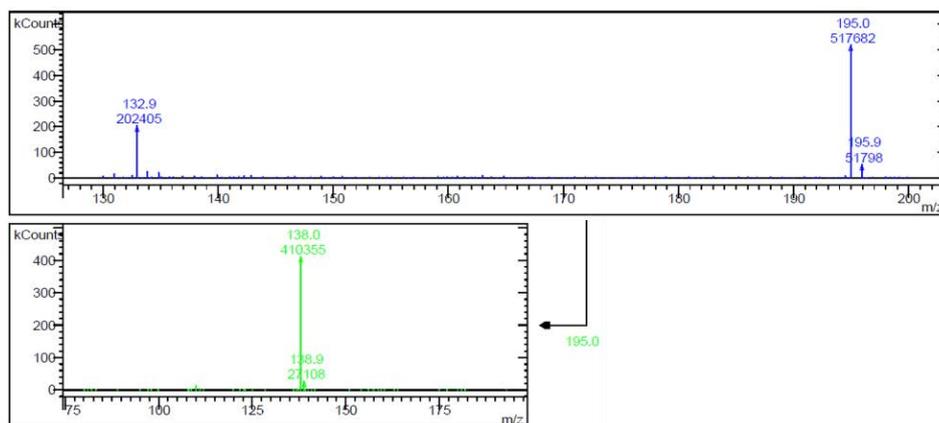
(a) Espectro massas café matéria prima



(b) Café materia prima MS^2



(c) Café descafeinado MS^2



Para os ácidos clorogênicos o espectro de massas resultante da fragmentação do íon molecular com massa carga 353 m/z, mostrou como resultado três picos para todas as amostras de café matéria prima e café descafeinado. Na Figura 33 é apresentado o íon molecular do café matéria prima (a) e abaixo a fragmentação de cada um dos picos do café matéria prima (b) e do café descafeinado (c).

Os picos foram identificados segundo as claves apresentadas por Clifford et al. (2003), pelas quais o primeiro pico corresponde ao isômero 3-CQA, o segundo ao isômero 5-CQA e o terceiro ao isômero 4-CQA. Pode-se observar que na fragmentação dos espectros do café descafeinado foi possível identificar os mesmos picos que no café matéria prima, contudo encontrou-se um número maior de fragmentos, isso é devido ao fato que no processo de descafeinação ocorrem isomerizações devido à utilização de calor no processo de extração e secagem dando lugar a formação de outros isômeros não quantificados no presente estudo (CLIFORD et al., 2003; FARAH et al., 2006).

• **Quantificação por HPLC de cafeína e ácidos clorogênicos**

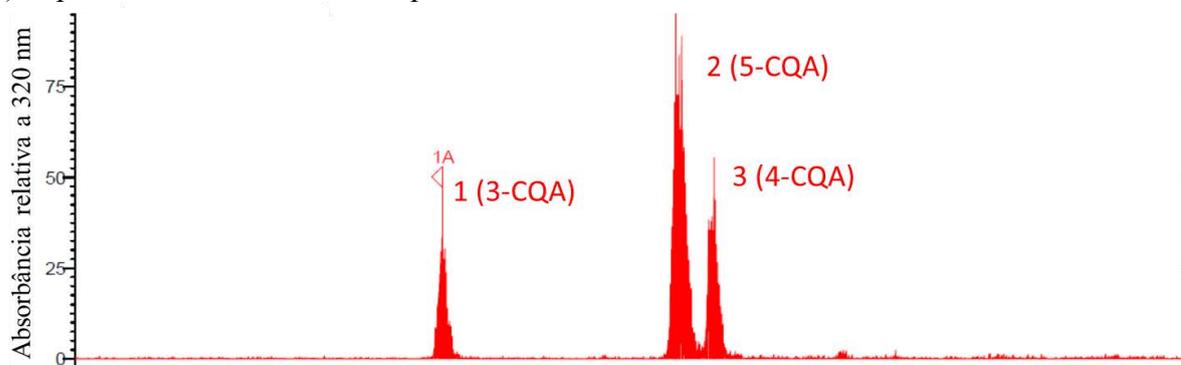
Cafeína

Na Figura 34 são apresentados os cromatogramas para cafeína obtidos para todas as amostras de cafés analisados com destaque para os picos de cafeína no tempo de retenção de 16,4 min e comprimento de onda de 272 nm. Pode-se observar os picos majoritários nas amostras de café matéria prima (CVC e CVA), enquanto que nas amostras de café descafeinado pode-se observar um pequeno pico na amostra de café descafeinado com água e ultrassom (DAU), as outras amostras não apresentaram picos visíveis.

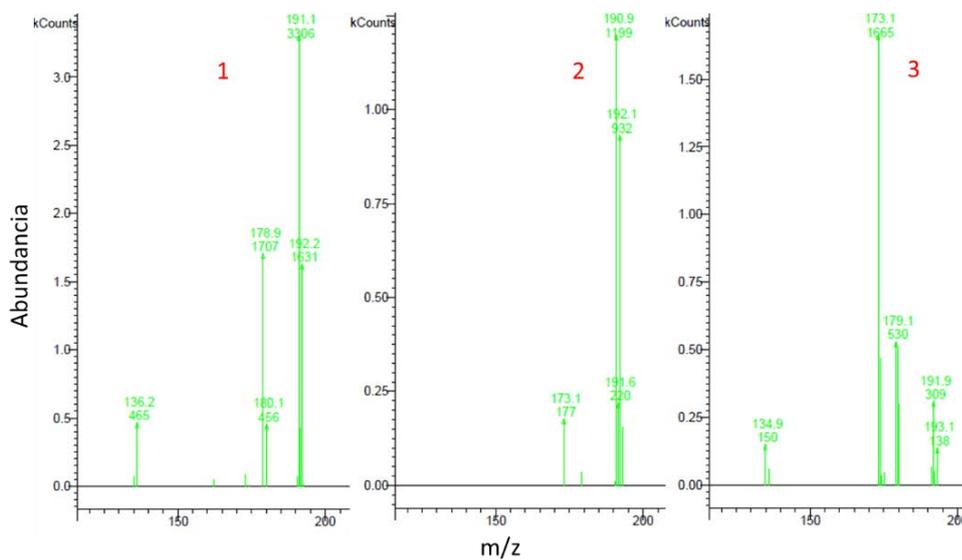
A Tabela 22 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de cafeína determinados por cromatografia líquida de alta eficiência para o café matéria prima procedência COCAM (CVC), cafés descafeinados com diclorometano provenientes desta matéria prima (DDC, DDV), e para o café descafeinado com água auxiliado com ultrassom (DAU). O conteúdo inicial de cafeína da matéria prima de procedência COCAM foi de 1,37 g cafeína/100 g matéria seca e do café matéria prima da procedência ASTRO CAFÉ apresentou conteúdo de 1,38 g cafeína/100 g matéria seca, valores que estão em concordância com os valores relatados na literatura (0,7 a 1,6 g cafeína/ 100 g matéria seca) para grãos crus (matéria prima) de café para a espécie Arábica (CLIFORD, 1985; LEROY, 2006).

Figura 33. Espectro de massas em café matéria prima (a), fragmentação (MS^2) para os isômeros dos ácidos clorogênicos derivados do ácido cafeoilquínico (CQA) do café matéria prima (b) e café descafeinado (c).

(a) Espectro massas café matéria prima



(b) Café matéria prima MS^2



(c) Café descafeinado MS^2

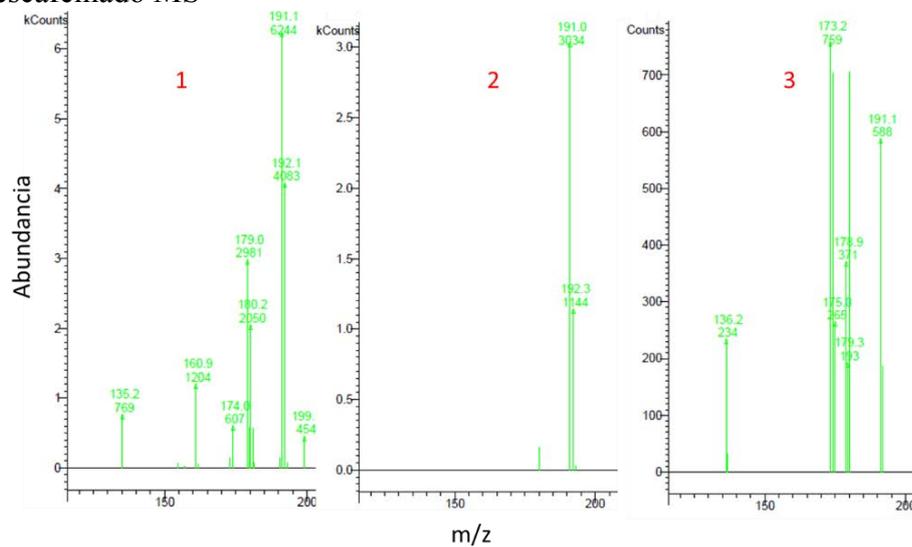
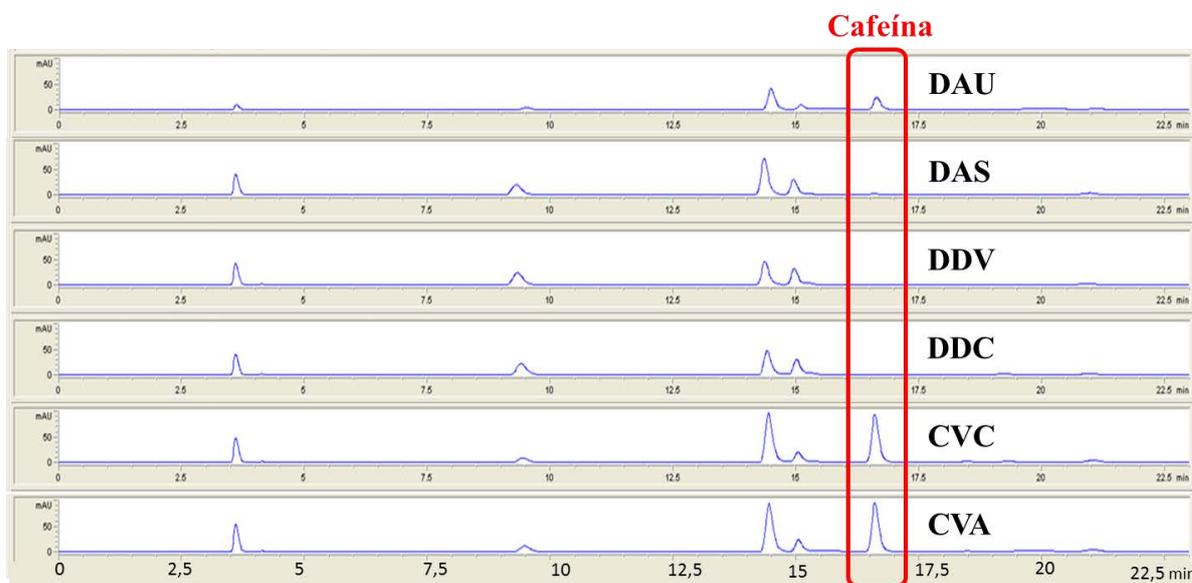


Figura 34. Cromatogramas indicando os picos de cafeína no comprimento de onda de 272 nm em café matéria prima e café descafeinado.



CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: café descafeinado com água e auxílio de ultrassom, CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ

Tabela 22. Teores de cafeína em café matéria prima (COCAM) e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	Cafeína
	g cafeína /100 g matéria seca \pm desvio padrão
CVC	1,375 \pm 0,013 ^a
DDC	0,037 \pm 0,001 ^c
DDV	0,039 \pm 0,001 ^c
DAU	0,369 \pm 0,004 ^b

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Os resultados do teor de cafeína para as amostras de café descafeinado com diclorometano secadas pelos métodos convencional (DDC) e vácuo (DDV) não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre elas, atingindo respectivamente conteúdos de 0,037 e 0,039 g cafeína/100 g matéria seca o qual indica que o tipo de secagem não tem intervenção no conteúdo de cafeína nos grãos de café. Em estudo realizado por Toci et al. (2006) encontraram valores de cafeína em café descafeinado com diclorometano de 0,02 e 0,07 g/ 100 g matéria seca para *C. arabica* e *C. canephora*, respectivamente, valores similares aos encontrados no presente

estudo e que encontram-se de acordo com a legislação Brasileira, que define um patamar de 0,1% de cafeína em café descafeinado (ANVISA, 1999; ABIC, 2013).

O café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU) atingiu um conteúdo final de cafeína de 0,3 g cafeína/100 g matéria seca, sendo este conteúdo acima do permitido pela regulamentação Europeia e Brasileira, as quais estabelecem concentração máxima de cafeína de 0,1% (0,1 g cafeína/100 g matéria seca) e também para a legislação dos EUA, a qual estabelece que o conteúdo de cafeína deve ser menor do que 3% da quantidade inicialmente presente no grão, que neste caso seria um valor próximo a 0,04%.

Diversos fatores podem ter colaborado para estes resultados de cafeína no processo de extração com água e auxílio de ultrassom, entre eles provavelmente o tempo de extração (145 minutos), o qual teria que ser maior do que o utilizado no presente estudo, para atingir um conteúdo menor de cafeína que satisfaça a legislação vigente. Porém, tem-se o precedente deste estudo e outro realizado por Huamaní-Meléndez (2012) da eficiência na utilização do ultrassom para auxiliar a saída de cafeína em grãos de café matéria prima, estudo do qual foram tomados os resultados do tempo de extração de cafeína (redução a níveis inferiores a 0,03 g/100 g) do modelo otimizado calculado para um sistema de extração de cafeína com água e auxílio de ultrassom em condições de laboratório. Essas condições foram adaptadas para o presente estudo com a finalidade de suprir em quantidade suficiente amostras de café descafeinado para satisfazer todas as necessidades do presente estudo, as quais sejam análises físicas, químicas e sensoriais, que demandaram quantidade relativamente elevada (5 kg) de café descafeinado. Assim, as condições operacionais (célula de carga para 200 g), não permitiram a utilização do ciclo de ultrassom superior a 50%, com o objetivo de prevenir possíveis desgastes do transdutor ultrassônico, ocorrência de vazamentos de extrato devido as dilatações térmicas dos materiais de construção e potencias ultrassônicas elevadas.

Além disso, segundo o relatado no trabalho anterior de Huamaní-Meléndez (2012), a temperatura e a potência são os fatores que influenciam no processo de extração de cafeína dos grãos de café com auxílio de ultrassom de alta intensidade. O efeito do ultrassom é observado principalmente nas temperaturas mais elevadas, provavelmente devido à maior deformabilidade plástica do grão propiciada pela alta temperatura, facilitando a transmissão da energia sônica nos grãos. Nos níveis mais baixos de temperatura a estrutura do grão tende a ser mais rígida, portanto, a energia sônica não é transmitida com eficácia na integridade da matriz sólida do grão, resultando em menor recuperação de cafeína.

Neste sentido, observa-se que o tempo de extração (2,4 horas = 145 minutos) de cafeína com água e auxílio de ultrassom foi significativamente inferior aos tempos de extração do

processo industrial com diclorometano (15 horas) e do processo industrial com água método SWISS WATER (9 horas), e, considera-se que os resultados obtidos neste estudo são indicativos da redução no teor de cafeína utilizando água como solvente e com auxílio de ultrassom simulando um processo contínuo de produção.

Outros trabalhos apontam efeitos da temperatura e do ultrassom com resultados semelhantes como, recuperação dos ácidos málico e tartárico de uvas usando água como solvente (PALMA; BARROSO, 2002), e o mesmo efeito de temperatura também foi observado para recuperação de selênio e ferro na extração ácida assistida por ultrassom (BERMEJO-BARRERA et al., 2001).

Para o café descafeinado com água de procedência ASTRO CAFÉ (DAS) os resultados do conteúdo de cafeína foram de 0,06 g cafeína/ 100 g matéria seca. Ainda que este valor seja maior do que o encontrado para o café descafeinado com diclorometano, continua dentro da normativa vigente para café descafeinado.

Ácidos Clorogênicos

Para os ácidos clorogênicos, após o análise dos espectros de massas seguindo a metodologia descrita por Clifford et al. (2003), com a qual foram confirmadas as identidades dos isômeros maioritários derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA), foi calculado o conteúdo de 5-CQA pela equação da reta (Figura 12, item 4.3.3.1) e dos isômeros pela Equação (4) com os dados obtidos da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os resultados da análise de variância (ANOVA) da quantificação dos isômeros maioritários derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) para o café matéria prima de procedência COCAM (CVC), os cafés descafeinados com diclorometano provenientes desta matéria prima (DDC, DDV) e o café descafeinado com água auxiliado com ultrassom (DAU) são apresentados na Tabela 23.

Na Tabela 24 são apresentados os valores médios, desvio padrão e os resultados da análise de variância (ANOVA) da quantificação dos isômeros do ácido cafeoilquínico (CQA) para o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e o café descafeinado com água proveniente desta matéria prima.

Os teores dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) totais encontrados nas amostras de café matéria prima de procedência COCAM (CVC) e ASTRO CAFÉ (CVA) foi de 9,44 e 9,84 g/100 g matéria seca respectivamente, dos quais 77% e 84% estão representados no isômero do ácido 5-Cafeoilquínico (5-CQA), valores que estão de acordo com a literatura (TRUGO; MACRAE, 1984; FARAH, 2006, TOCI, 2006).

Tabela 23. Teores dos isômeros de ácidos clorogênicos derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) de café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima

Amostras	5-CQA	4-CQA	3-CQA	Total CQA
g/100g matéria seca ± desvio padrão				
CVC	7,29 ±0,34 ^a	0,58 ±0,08 ^b	1,57 ±0,06 ^b	9,44
DDC	3,26 ±1,19 ^b	2,98 ±0,11 ^a	3,21 ±0,40 ^a	9,45
DDV	5,01 ±0,04 ^{ab}	3,26 ±0,02 ^a	3,94 ±0,07 ^a	12,21
DAU	4,01 ±0,87 ^b	0,25 ±0,10 ^b	1,02 ±0,27 ^b	5,29

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom. a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Tabela 24. Teores dos isômeros de ácidos clorogênicos derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA) de café matéria de procedência ASTRO CAFE e café descafeinado a partir desta matéria prima

Amostras	5-CQA	4-CQA	3-CQA	Total CQA
g /100 g de matéria seca ± desvio padrão				
CVA	8,22 ±1,20 ^a	0,67 ±0,26 ^a	0,94 ±0,26 ^b	9,84
DAS	5,50 ±0,25 ^a	1,96 ±0,59 ^a	2,80 ±0,21 ^a	10,25

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ; a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

Segundo o relatado por Farah et al. (2006), os ácidos clorogênicos tem uma contribuição na acidez, na adstringência e no amargor final da bebida, devido que durante o processo de torra do café, ocorrerem reações como Maillard e Strecker, que envolvem os ácidos cafeicos, permitindo a formação de lactonas e outros derivados fenólicos responsáveis também por parte do aroma e sabor do café. Além disso, os ácidos clorogênicos e suas lactonas tem uma relação importante com o potencial bio-farmacológico em humanos, pela atividade antioxidante gerando efeitos positivos em enfermidades crônicas degenerativas (KONO et al., 1997; HUANG et al., 2004 citado por FARAH et al., 2006); enfermidades cardiovasculares e câncer (MORRI et al., 1996; citado por FARAH et al., 2006).

Farah et al. (2006) encontraram valores para os ácidos clorogênicos totais em café arábica matéria prima entre 5,1 e 6,4 g/ 100g matéria seca, dos quais de 3 a 4% foram para o isômero 5-CQA; 0,5 a 0,6% para 4-CQA e entre 0,3 a 0,5% para 3-CQA (matéria seca). Após processo de descafeinação com água, ainda que os autores encontraram algumas perdas de ácidos clorogênicos, foi obtido um incremento de 16,5% no conteúdo dos ácidos clorogênicos totais no café descafeinado em comparação com o café matéria prima, segundo os autores devido

provavelmente á lixiviação de outros compostos solúveis em água tais como carboidratos responsáveis por 46 a 50 g/100g da composição do café arábica, assim como trigonelina (1 g/100g) e outros compostos (FARAH et al., 2005; OOSTERVELD et al., 2003). No entanto, Farah et al. (2006) relaram perdas no conteúdo dos isômeros 5-CQA, 5-FQA e 3,5-diCQA de 43,42 e 35% respetivamente, após o processo de descafeinação.

Comportamento similar foi encontrado no café descafeinado com água procedente de ASTRO CAFÉ (DAS), no qual o aumento aproximado no conteúdo total dos isômeros CQA foi de 4,23% no café descafeinado comparado com o café matéria prima (Tabela 24). Para o café descafeinado com diclorometano, o aumento foi maior (14,7%), possivelmente devido a perdas maiores de açúcares (Tabela 25) e lipídios (Tabela 27) neste café comparado com as perdas destes compostos no café descafeinado com água de procedência ASTRO CAFÉ (DAS).

Por outro lado também foram encontradas perdas no isômero 5-CQA de 55, 31 e 33% no café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC), descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) e descafeinado com água e ultrassom (DAU) respetivamente. Para o café descafeinado com água proveniente de ASTRO CAFÉ (DAS), a perda do isômero 5-CQA foi de 33%. Para os isômeros 3-CQA e 4-CQA os resultados mostraram que o café descafeinado com diclorometano secagem convencional (DDC) e secagem sob vácuo (DDV), se obteve um aumento nos teores de 80 e 82% para 3-CQA e 50 e 60% para 4-CQA respetivamente.

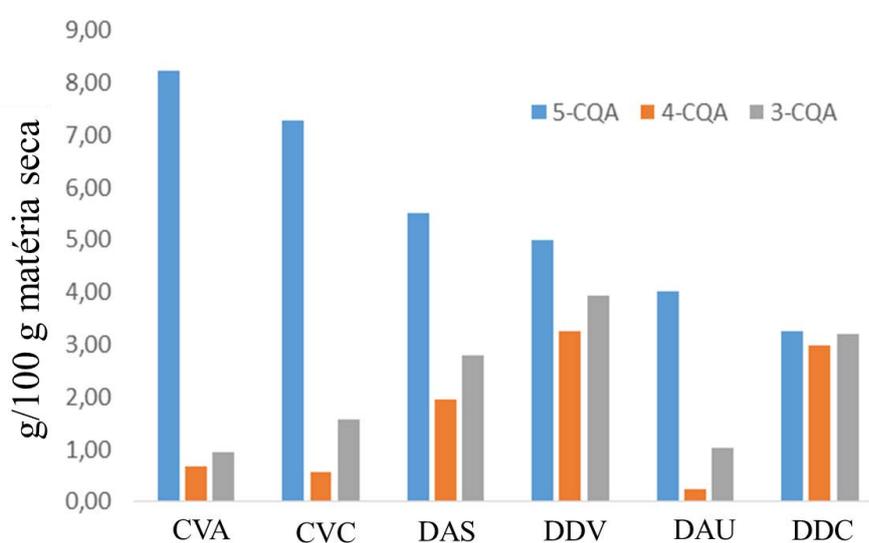
No estudo realizado por Toci et al. (2006), o processo de descafeinação com diclorometano ocasionou diminuição no teor de 5-CQA de 42% em *C. arabica* e de 30% em *C. canephora*, acompanhada por um aumento de 61 e 47% respetivamente no teor de 3-CQA, e de 60 e 37% respetivamente nos teores de 4-CQA. Os autores explicaram que as perdas de 5-CQA podem ocorrer, em parte, devido à complexação entre cafeína e 5-CQA (WALDHAUSER et al., 1996).

Segundo Farah et al. (2006) o aumento observado nos ácidos clorogênicos totais, a redução do isômero 5-CQA e o aumento nos outros isômeros pode ser também devido à lixiviação dos compostos solúveis em água, e, além disso, tem-se um efeito devido a isomerização do substituinte cinamoil na posição 5 do ácido quínico para as posições 3 e 4. Essa modificação nas moléculas dos ácidos clorogênicos ocorre tipicamente na presença de calor e sugere que os cafés descafeinados foram expostos a temperaturas elevadas durante o processamento, provavelmente, não só a partir da água quente utilizada no processo, mas também a partir do calor usado para secar os grãos.

Neste estudo se apresenta como o aumento dos isômeros 3-CQA e 4-CQA no café descafeinado com diclorometano e com água é produto do processo de isomerização pela utilização de altas temperaturas, devido a que na amostra de café descafeinado com água e ultrassom no qual a temperatura usada nos processos foi menor não ocorreu o processo de isomerização nestes isômeros.

No presente estudo foi observado o mesmo comportamento encontrado por Farah et al. (2006) e Toci et al. (2006) de perdas do isômero 5-CQA no café descafeinado com água (DAS) e descafeinado com diclorometano (DDC e DDV), porém quando foi utilizado o ultrassom como auxiliar no processo de descafeinação, não ocorreu aumento nos outros isômeros (3-CQA e 4-CQA), como foi observado para os outros café descafeinados (Figura 35). Este fato pode ser devido às temperaturas usadas no processo de descafeinação terem sido menores (55 °C para extração e 60 °C para secagem) não contribuindo para isomerização, e, também devido as perdas de açúcares e lipídios, que representam quase um 60% da composição total do café, não foram significativas neste processo comparadas com os conteúdos iniciais presentes no café matéria prima.

Figura 35. Conteúdo dos isômeros majoritários derivados dos ácidos cafeoilquínicos (CQA), de café matéria prima e café descafeinado.



CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom, CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ

5.2.2 Açúcares redutores, não redutores e totais.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) são apresentados na Tabela 25 para açúcares redutores, açúcares não redutores e açúcares totais, do café matéria prima procedência COCAM (CVC), o café descafeinado com diclorometano provenientes desta matéria prima (DDC, DDV) e café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU). Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre o café matéria prima (CVC) e o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) para os açúcares avaliados, indicando que o processo de descafeinação por este método não interfere na composição dos açúcares do café.

Na comparação de médias ao nível de confiança de 95%, foi encontrado que os cafés descafeinados com diclorometano (DDC e DDV) apresentaram os menores teores de açúcares não redutores, (4,64, 2,62 % respectivamente), e por conseguinte menor valor de açúcares totais (5,26; 3,17 % respectivamente), resultados que sugerem possíveis perdas de carboidratos principalmente de sacarose no processo de descafeinação com diclorometano.

Estes resultados são similares aos encontrados por Toci et al. (2006), os quais relatam perdas de sacarose no processo de descafeinação com diclorometano de até 60% para a espécie *C. arabica*, aludindo o fato de que esta espécie possui maior conteúdo de sacarose e outros carboidratos livres, o que facilitaria a extração destes compostos pelo diclorometano.

Na Tabela 26 são apresentados os resultados das análises de açúcares do café matéria prima procedência ASTRO CAFÉ (CVA) e o café descafeinado com água proveniente desta matéria prima (DAS). De maneira similar, os resultados mostraram que o processo de descafeinação com água pelo processo “SWISS WATER” (DAS) não apresentou diferenças significativas para os açúcares não redutores e açúcares totais, indicando que não se tem perdas consideráveis de sacarose neste processo quando comparado com o processo de descafeinação com solvente orgânico (Diclorometano). Todos os valores obtidos estão dentro dos relatados para café matéria prima da espécie arábica (CLARKE; MACRAE, 1985; SCHOLZ et al., 2011).

Do total de carboidratos presentes em café da espécie arábica, a sacarose é o principal carboidrato de baixo peso molecular, Silwar e Lullmann (1988) relataram que o conteúdo de açúcares em café matéria prima da espécie arábica contem de 90 a 99% de sacarose; no entanto, para robusta a concentração pode atingir a 42% de sacarose do total de açúcares.

O conteúdo pode variar na faixa de 5 a 8,5 g/100 g de matéria seca, sendo este um composto diferenciador com a espécie robusta que apresenta conteúdos menores de sacarose entre 2 a 5 g/100 g de matéria seca, com o qual se pode afirmar que perdas no conteúdo de

açúcares não redutores tratam-se de sacarose principalmente (CLIFFORD, 1985; citado por BRADBURY, 2001).

Tabela 25. Teores de açúcares totais, redutores e não redutores em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima

Amostra	Açúcares Redutores	Açúcares Não Redutores	Açúcares totais
	g/100g matéria seca ± desvio padrão		
CVC	0,233± 0,080 ^b	6,777± 1,294 ^a	7,011± 1,338 ^a
DDC	0,624± 0,094 ^a	4,642± 0,499 ^b	5,267± 0,442 ^b
DDV	0,544± 0,050 ^a	2,628± 0,184 ^c	3,172± 0,138 ^c
DAU	0,142± 0,019 ^b	5,678± 0,333 ^{ab}	5,821± 0,353 ^{ab}

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Tabela 26. Teores de açúcares totais, redutores e não redutores de amostras de café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima

Amostra	Açúcares Redutores	Açúcares Não Redutores	Açúcares totais
	g/100g matéria seca ± desvio padrão		
DAS	0,469±0,099a	6,754±0,481a	7,223±0,444a
CVA	0,218±0,094b	7,694±0,762a	7,913±0,829 ^a

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ;
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

Em conclusão o café descafeinado com água não apresentou perdas consideráveis de sacarose, o que é desejável para não afetar a qualidade final da bebida de café, por exemplo segundo Pimienta (2003 citado por Pereira, 2008), a relação mais importante dos açúcares com a qualidade do produto final está na formação de compostos por meio da reação de açúcares redutores com aminoácidos (reação de Maillard) durante a etapa de torrefação. Durante a torrefação inicialmente a sacarose sofre fragmentação, seguida de hidrólise, formando açúcares redutores (glucose e frutose) pelo efeito da alta temperatura na pirólise. Estes açúcares redutores por sua vez tem interação com aminoácidos ou proteínas, resultando em compostos de cor escura, e, parcialmente degradados em compostos orgânicos voláteis (aldeídos, cetonas, ésteres), H₂O e CO₂; processos esses que podem influenciar no aroma e sabor do produto final.

De Maria et al. (1996) sugerem que além da sacarose conferir certa doçura à bebida, em combinação com altos níveis de açúcares redutores (glucose, frutose, lactose e maltose), melhoram a qualidade da bebida do café e têm uma relação positiva com o atributo acidez.

5.2.3 Lipídios

Os teores de lipídios totais no café matéria prima procedência COCAM (Tabela 27) foi de 11,4 g/100 g matéria seca, valor que está de acordo com os dados relatados na literatura (SPEER; KOLLING-SPEER, 2006). A amostra de café descafeinado com água e com auxílio de ultrassom (DAU) não apresentou diferença significativa para o conteúdo de lipídios após descafeinação comparado com o café matéria prima procedência COCAM (CVC). O café descafeinado com diclorometano e secagem convencional de procedência COCAM (DDC) apresentou diferença significativa para o conteúdo de lipídios totais comparado com o café matéria prima (CVC), o que indica que o processo de descafeinação com solvente orgânico como o diclorometano, tem influência nas perdas de lipídios totais de quase 31,2% devido ao processo de descafeinação.

Segundo estudo realizado por Toci et al. (2006), o processo de descafeinação com diclorometano ocasionou perdas de 11,8% nos lipídios totais em café da espécie *C. arabica*, enquanto que Lercker et al. (1996) relataram perdas de 8,8 %. Entre os motivos que levam a esta discrepância de resultados pode-se destacar diferenças eventuais nos processos de descafeinação utilizados. No presente estudo as perdas foram maiores possivelmente, devido ao processo industrial de descafeinação no qual foi quantificado a perda real do processo, enquanto nos outros estudos, foram realizados procedimentos laboratoriais possivelmente com a facilidade de controles e cuidado maior.

Tabela 27. Teores de lipídios totais em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	Lipídios Totais
	g/100g matéria seca \pm desvio padrão
CVC	11,39 \pm 0,65 ^a
DDC	7,84 \pm 0,94 ^b
DDV	7,36 \pm 0,76 ^b
DAU	10,81 \pm 0,41 ^a

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

No café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ (CVA e DAS) os resultados para os teores de lipídios totais são apresentados na Tabela 28. O conteúdo de lipídios totais no café descafeinado com água pelo método de “SWISS WATER” (DAS) apresentou diferença significativa comparada com o café matéria prima (CVA). A perda foi de

aproximadamente 26% passando de um conteúdo de 12,5 g/100g matéria seca para um conteúdo no café descafeinado de 9,2 g /100g matéria seca.

Franca et al. (2005) relataram valores de lipídios totais de café matéria prima de 11,13 g/ 100 g matéria seca para o café de classificação Mole (qualidade maior), e 9,65 g/ 100 g matéria seca para o café do tipo Riado (qualidade menor), indicando que quantidades maiores de lipídios proporcionam bebidas de melhor classificação. Além disso, as perdas de lipídios podem causar diminuição na intensidade do aroma do café torrado devido a desempenharem um papel importante como precursores de aromas e podem diminuir a intensidade da acidez na bebida devido a que se tem uma relação direta deste atributo com o conteúdo dos lipídios totais (MARTIN et al., 2001).

Tabela 28. Teores de lipídios totais em café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	Lipídios Totais
	g/100g matéria seca \pm desvio padrão
CVA	12,52 \pm 1,29 ^a
DAS	9,27 \pm 0,41 ^b

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ;
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

5.2.4 pH

O pH do café matéria prima de procedência COCAM (CVC) foi de 6,05 (Tabela 29), valor em acordo com o relatado por Ramalakshmi et al. (2007) em estudo realizado sobre as propriedades físicas do café matéria prima, no qual valores de pH de 6,10 foram obtidos para café matéria prima de boa qualidade e sem defeitos, valores inferiores de pH (< 6), foram para o café com maior porcentagem de defeitos.

O café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC) não apresentou diferença significativa em relação ao café matéria prima de procedência COCAM (CVC), porem o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) e o café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) apresentaram pH inferiores (5,45 e 5,09 respectivamente), sendo valores significativamente diferentes.

Tabela 29. pH de café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	pH
CVC	6,05 ±0,03 ^a
DDC	5,86 ±0,07 ^a
DDV	5,09 ±0,06 ^c
DAU	5,45 ±0,14 ^b

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom. a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Na Tabela 30 são apresentados os valores de pH para as amostras de café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ. Os resultados mostraram diferenças significativas entre o café matéria prima (CVA) e o café descafeinado com água (DAS), contudo os valores estão em concordância com o relatado por Ramalakshmi et al. (2007).

Tabela 30. pH de café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	pH
CVA	5,83 ±0,08 ^a
DAS	5,58 ±0,12 ^b

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ; a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

5.2.5 Sólidos solúveis

Os resultados para sólidos solúveis são apresentados na Tabela 31 para o café matéria prima (CVC) e café descafeinado (DDC) de procedência COCAM. Os valores situaram-se na faixa entre 1,80 °Brix para o café matéria prima procedência COCAM (CVC) e 0,95 °Brix para o café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC).

Observou-se variação aproximada de 34% entre o café matéria prima de procedência COCAM (CVC) e café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV), sendo este último com menor perda. As maiores perdas foram observadas para o café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC) e para o café descafeinado com água e ultrassom (DAU), respectivamente de 47 e 45%.

Tabela 31. Teor de sólidos solúveis em café matéria prima de procedência COCAM e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	Sólidos solúveis °Brix ± desvio padrão
CVC	1,80 ±0,00 ^a
DDC	0,95 ±0,07 ^c
DDV	1,20 ±0,00 ^b
DAU	1,00 ±0,00 ^c

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom.
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Na Tabela 32 são apresentados os resultados para o conteúdo de sólidos solúveis para o café matéria prima e café descafeinado de procedência ASTRO CAFÉ (CVA e DAS). A variação encontrada entre o café matéria prima e o café descafeinado com água foi de aproximadamente 32%, sendo esta menor que a variação observada para o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) que foi de 45%, indicando que a extração com água auxiliada com ultrassom teve maior influência na perda de compostos solúveis em água.

Os sólidos solúveis são desejáveis em altas quantidades no café devido à sua relação direta com o corpo da bebida (VILLELA, 2002), e segundo Fernandes et al. (2003) a diminuição de sólidos solúveis está relacionada principalmente com a perda de ácidos orgânicos, bem como que o teor de sólidos solúveis também é um indicativo da quantidade de açúcares e outros compostos presentes no café como por exemplo, vitaminas, aminoácidos e algumas pectinas fenólicas em proporções reduzidas, compostos que podem ter influência no sabor final da bebida de café.

Tabela 32. Teor de sólidos solúveis em café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ e café descafeinado a partir desta matéria prima.

Amostra	Sólidos solúveis °Brix ± desvio padrão
CVA	1,78 ±0,00 ^a
DAS	1,10 ±0,14 ^b

CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ;
a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste t ($p \leq 0,05$)

5.3 Resultados da Análise Sensorial

5.3.1 Resultados da seleção e treinamento dos julgadores para o Perfil Descritivo Otimizado (PDO)

Foram recebidos 54 questionários de pessoas que responderam o questionário enviado (Figura 21); deste total 44% do sexo masculino e 56% do feminino, sendo 73% estudantes (Pós-graduação e graduação), seguido de funcionários (9%), professores (7%) e outros (2% aposentados e trabalhadores externos). A faixa de idade variou entre 19 a 25 anos (42,6%); 25 a 35 (42,6%), e maiores que 35 até 55 anos (14,8%).

A Figura 36 apresenta a caracterização dos candidatos a julgadores em função do consumo de café. Observa-se que 85% consomem café diariamente, 6% semanalmente ou mensalmente e apenas 4% respondeu que nunca consome. Das pessoas que consomem café, 46% tomam mais de três vezes por dia, 35% duas vezes e 20% consomem somente uma vez por dia.

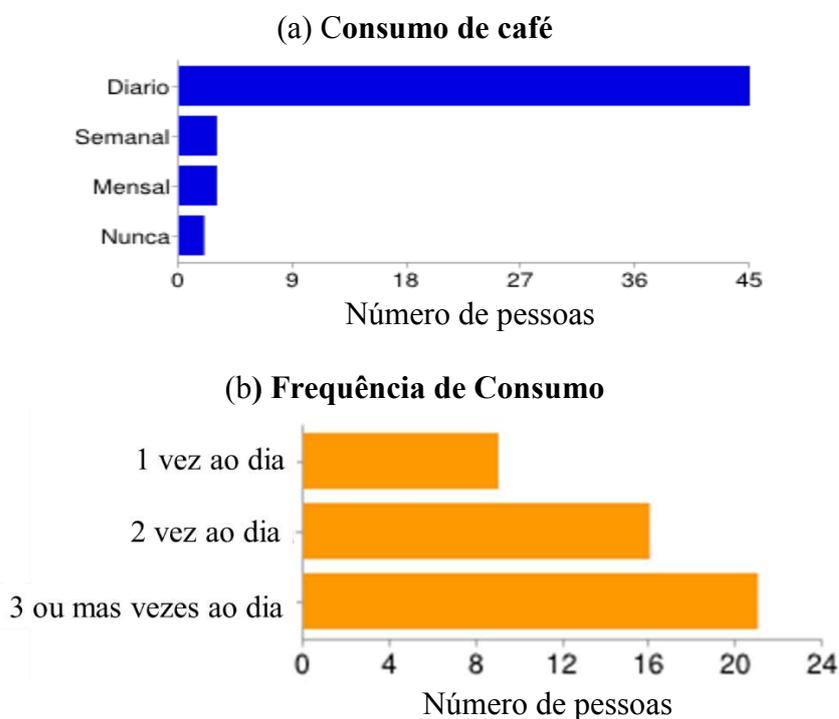
Entre os participantes, 87% não apresentavam doenças, 53% já tinham experiência como julgadores em testes de consumidor ou testes de aceitação com alimentos, e, 58% escolhem o café que vão consumir pelo gosto/sabor, seguido da marca (20%) e o preço (19 %).

As 54 pessoas que responderam o questionário foram convidadas para participar dos testes de gostos básicos e odores. Durante uma semana foram realizadas as provas, período no qual compareceram 32 pessoas, as quais em um mesmo dia realizavam as duas provas, de gostos básicos e odores.

Para os gostos, foi atribuído valor “1” para acerto e “0” para erro. Das 9 amostras de sabores apresentadas, 4 pessoas acertaram corretamente 100% dos sabores, 5 pessoas acertaram 8 amostras (88,9%) e 10 pessoas acertaram 7 amostras (77,8%). Segundo recomendação de Meilgaard et al. (2006), o limite para escolher julgadores deve ser de 75% de acertos, principalmente na prova de gostos básicos. Neste sentido, 19 pessoas estiveram acima de 75% de acertos na prova de gostos, e, foram eliminadas 13 pessoas que obtiveram notas abaixo de 70% de acertos.

Para a prova dos odores, foi atribuído valor “2” para acerto das amostras iguais em aroma, além da descrição correta do aroma, valor “1,5” para acerto em descrição aproximada, valor “1” somente para acerto das amostras sem a descrição do aroma ou descrição equivocada, e, valor “0” para erro das amostras e não descrição do aroma. Nesta prova, somente uma pessoa teve 100% de acerto, 21 pessoas estiveram entre 96 e 75% de acertos, e 10 pessoas ficaram entre 71 e 42 % de acertos.

Figura 36. Caracterização dos participantes em função do consumo (a) e frequência de consumo de café (b).



Para selecionar os julgadores foi dada maior relevância à prova de gostos básicos considerando que esta foi mais seletiva e considerando-se a necessidade de selecionar pessoas com habilidade para reconhecimento de sabores. Neste sentido, as 19 pessoas que obtiveram pontuações acima de 75% de acertos foram selecionadas para iniciar o processo de treinamento.

Foi enviado um comunicado para as pessoas selecionadas e para as pessoas não selecionadas informando os resultados das provas. Para as pessoas selecionadas, foi realizada uma consulta sobre o melhor dia da semana para realizar os treinamentos, dos quais duas pessoas não tinham disponibilidade de horário, portanto, o grupo começou a fase de treinamento com 17 pessoas.

5.3.1.1 Preparo do material de referencia

Com base nos dados obtidos sobre as condições operacionais do torrador e o procedimento proposto para determinar o grau de torra (item 4.4.1), o material de referência foi preparado para análise sensorial, segundo a recomendação da SCAA (2013). As amostras de café em grão eram torradas com 24 horas e moídas com 30 minutos de antecedência de cada

sessão de treinamento, mantendo-se preparadas em cada xícara, segundo item 4.4.2.4 de preparação da bebida e tampadas com alumínio até o momento da degustação.

5.3.1.2 Familiarização dos julgadores com material de referência

No primeiro encontro foi realizada uma apresentação teórica dos temas introdutórios de interesse para café como uma discussão das diferentes espécies de café, classificação do café quanto a defeitos, granulometria e características da bebida, conceitos em análise sensorial, assim como a explicação da sistemática dos treinamentos, o cronograma de encontros e o objetivo do treinamento, o qual consiste em avaliar amostras de café matéria prima e café descafeinado procedentes de diferentes processos, para determinar o perfil sensorial de cada amostra (Figura 37).

Figura 37. Primeira sessão de treinamento: Introdução



Na segunda sessão de treinamento os julgadores foram capacitados para reconhecer os defeitos em café matéria prima e os diferentes graus de torra, assim como a influência destes parâmetros na percepção final da bebida (Figura 38).

O procedimento para degustação do café foi explicado de forma geral, fazendo uma demonstração e, depois, permitindo aos julgadores experimentarem. Um conjunto de amostras era contrastante em defeitos e o outro conjunto de amostras era contrastante em origens e variedades (arábica e robusta). Todos os julgadores conseguiram identificar quais amostras

eram diferentes em sabor e qual amostra tinha maior intensidade no aroma e sabor que outra. Em relação às diferentes variedades, os julgadores conseguiram identificar que eram diferentes, porém, ainda sem definir as diferenças nas intensidades dos descritores.

Figura 38. Segunda sessão de treinamento: Contrastes



Nas sessões subsequentes (3 a 6) (Figura 39) foram realizados os treinamentos específicos para os descritores selecionados (Tabela 16, item 4.4.2.3), nas quais foram apresentadas as amostras correspondentes aos descritores em cada extremo de intensidade (alto e baixo), sendo composta por 5 ou 6 xícaras de café com sua respectiva identificação. Num primeiro momento era dada a explicação teórica sobre o respectivo descritor, como este deve ser percebido e depois eram provadas as amostras segundo o protocolo de avaliação (SCAA, 2013). Em cada sessão foram explicadas a forma de avaliar os descritores e como efetuar o registro na ficha, e, foram coletados os comentários para cada amostra para enriquecimento do vocabulário dos julgadores.

Apesar da metodologia descrita por Silva et al. (2012) argumentar não ser necessário avaliar a repetibilidade e consenso dos julgadores, devido ao fato de que nas avaliações sempre estarem presentes as referências de cada atributo, no presente estudo foi realizada uma avaliação dos julgadores no final das sessões de treinamento com o objetivo de saber para quais descritores havia maior dificuldade em avaliar, para posteriormente se proceder um reforço e também identificar os julgadores específicos que precisavam de um alinhamento devido à complexidade da matéria prima. Para a avaliação dos julgadores foi utilizado um código (COD02 até COD17), o qual identifica cada julgador no momento de avaliar as amostras e utilizado nas análises dos resultados para facilidade de identificação.

Figura 39. Sessões de treinamento quanto aos descritores



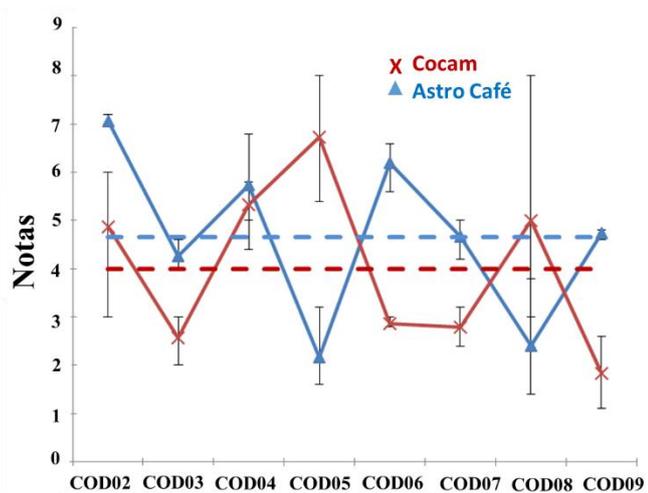
Nas sessões 7 e 8 foram avaliadas as habilidades de cada julgador para qualificar amostras e sua repetibilidade nas análises. Na sessão 7 foram analisados os resultados de 8 julgadores que estiveram presentes para essa sessão. Na Figura 40 são apresentados as médias, máximos e mínimos, dados para cada julgador e também as medias do grupo (linhas tracejadas), para os atributos de fragrância/aroma, sabor, xícara limpa e avaliação global obtidas da fase de treinamento para as amostras de café descafeinado provenientes da empresa COCAM e ASTRO CAFÉ, avaliadas três vezes.

Na Figura 41 são apresentados os resultados da sessão de avaliação (sessão 8) para os atributos de acidez, corpo e doçura. Para esta sessão de treinamento foram analisados os dados de 12 julgadores que estiveram presentes para essa sessão os quais avaliaram três vezes a amostra de café descafeinado de procedência da COCAM e duas vezes às amostras comerciais (ver sessão 8, item 4.4.2.5).

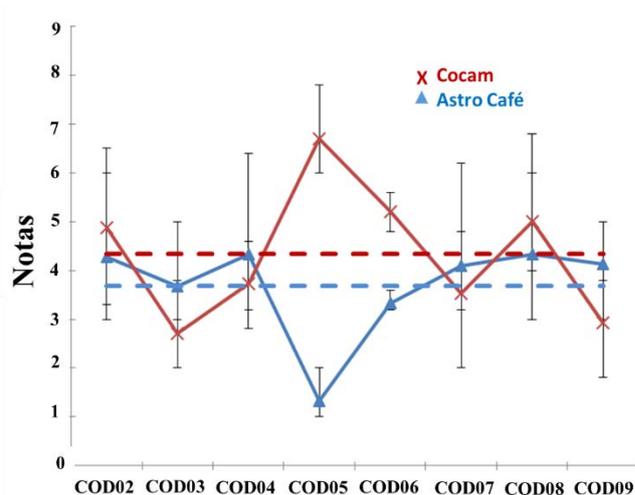
Para fragrância/aroma (Figura 40), os resultados mostram que o café descafeinado proveniente de ASTRO CAFÉ tinha uma maior intensidade comparada com a amostra proveniente de COCAM. Para os atributos de sabor, xícara limpa e avaliação global observou-se que a amostra de café descafeinado de procedência COCAM apresentou maior intensidade nestes atributos. No entanto, o julgador codificado como COD05 se afastou do consenso do grupo e apresentou uma ampla variação nas notas para este descritor, fato que é considerado prejudicial para a repetibilidade da avaliação.

Figura 40. Notas atribuídas pelos julgadores e pelo grupo para Fragrância/aroma (a), Sabor (b), Xícara limpa (c), Avaliação global (d) na fase de treinamento para café descafeinado provenientes de COCAM e ASTRO CAFÉ (linhas tracejadas correspondem às médias do grupo).

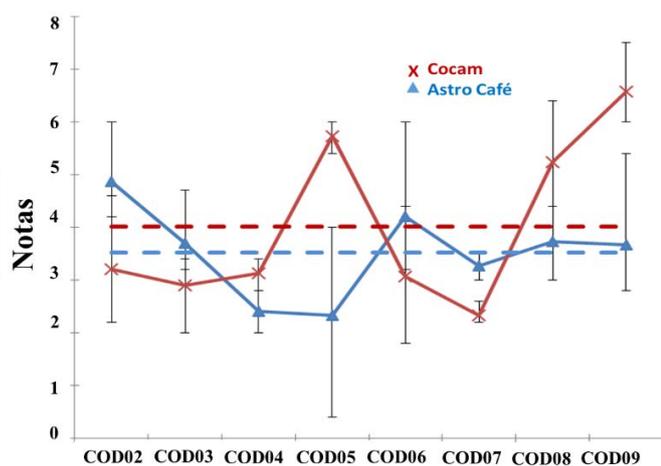
a) Fragrância / aroma



b) Sabor



c) Xícara limpa



d) Avaliação global

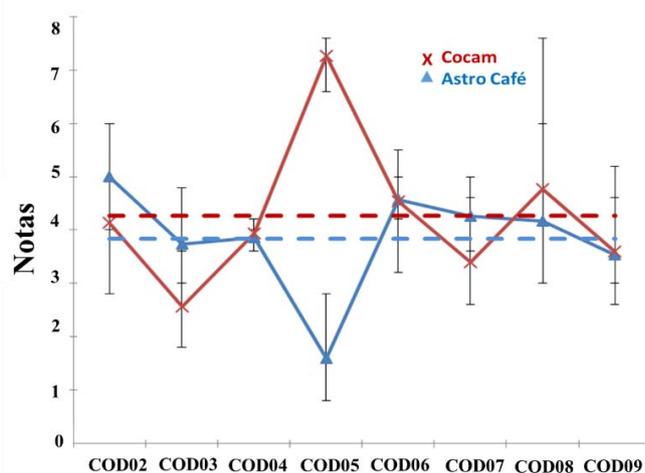
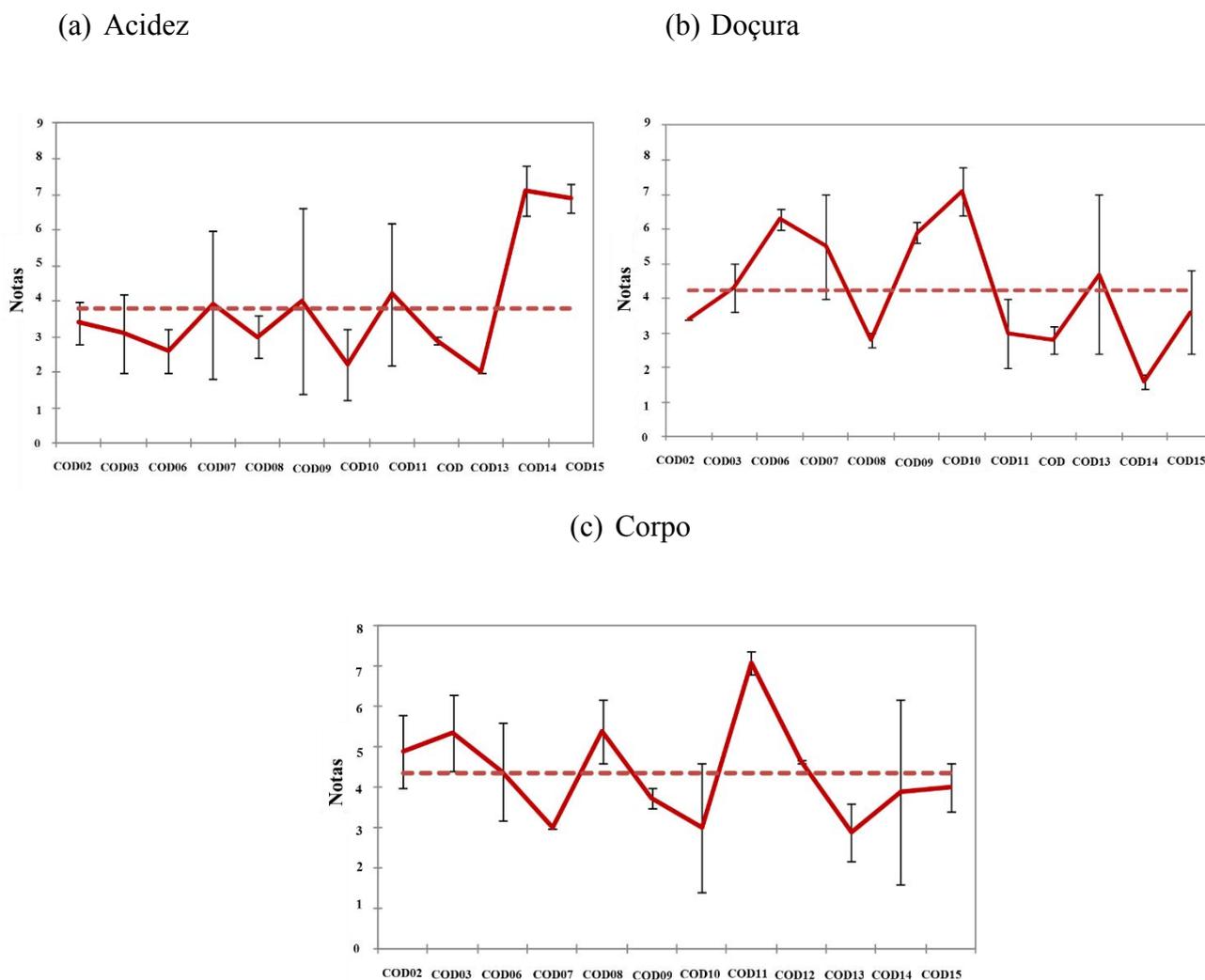


Figura 41. Notas atribuídas pelos julgadores e pelo grupo para Acidez (a) Doçura (b) e Corpo (c) na fase de treinamento para café descafeinado proveniente de COCAM (linha tracejada corresponde à média do grupo).



No caso do julgador codificado como COD08, apesar de ter apresentado consenso com o grupo, sua variação de notas foi muito ampla, chegando a cruzar os valores das amostras contrastantes, indicando baixo nível de discriminação (Figura 40).

Para os atributos de acidez, doçura e corpo, a avaliação da equipe de julgadores para a amostra proveniente da COCAM seguiu uma tendência central (notas entre 4 e 5; Figura 41), devido à comparação ter sido realizada com amostras de café não descafeinados, fato este que provocou um certo distanciamento entre as notas das avaliações dos julgadores. Contudo, a equipe obteve consenso nas avaliações, excetuando os julgadores dos códigos COD14 e COD15 para acidez e o julgador COD14 para doçura e corpo, o qual apresentou faixa ampla de variação das notas nas repetições no julgamento das amostras, indicando baixa repetibilidade.

Para a análise de variância (ANOVA) dos resultados da primeira sessão de treinamento (sessão 7) para a interação amostra x julgador foi considerado um nível de significância maior do que 0,05, como indicador de consenso nas avaliações das amostras. Na Tabela 33 são apresentados os resultados da interação amostra x julgador, na qual valores de $p > 0,05$ indicam que não houve interação entre amostra e julgador, ou seja, os julgadores avaliaram as amostras de forma consensual. Todos os valores de p foram maiores de 0,05 demonstrando que de forma geral a equipe apresentou consenso para os descritores de fragrância/aroma, sabor, xícara limpa e avaliação global.

Tabela 33. Interação entre amostra e julgador para os descritores de Fragrância/aroma, Sabor, Xícara limpa, e Avaliação global

Descritor	Valor p (interação)*
Fragrância/aroma	0,087
Sabor	0,290
Xícara limpa	0,311
Avaliação global	0,220

*Nível de significância $p > 0,05$

Para determinar o poder discriminativo e de repetibilidade de cada julgador para cada descritor avaliado foi realizada análise de variância (ANOVA) para os resultados de cada julgador (Tabela 34), para a qual foi considerado como fontes de variação as amostras e as repetições por descritor sensorial e por julgador, segundo a metodologia proposta por Damásio e Costell (1991). Valores de $p > 0,50$ indicam que o julgador não conseguiu discriminar as amostras para determinado descritor. A somatória de vezes que o julgador não conseguiu discriminar entre amostras está representado com a letra **D**, e, para a repetição, o valor de $p < 0,05$ indica que o julgador não apresentou repetibilidade na avaliação das amostras para determinado atributo, e, a somatória de vezes que o julgador não apresentou repetibilidade nas avaliações está representado com a letra **R**. (Tabela 34).

De modo geral, observa-se que as amostras utilizadas para este treinamento (café descafeinado) não eram muito diferentes entre si, tornando mais difícil a discriminação. No entanto, os resultados confirmam que os julgadores apresentam alta repetibilidade, exceto pelo julgador de código COD03, o qual não apresentou repetibilidade ($R = 1$) para um dos atributos (sabor). Quanto a discriminação das amostras, observa-se que os julgadores COD03 e COD05 conseguiram discriminar as amostras para cada um dos atributos ($D = 0$), enquanto que os

demais julgadores apresentaram maior dificuldade especialmente no atributo avaliação global, devido à similaridade entre as amostras (Tabela 34).

Tabela 34. Análise de repetibilidade e discriminação entre amostras

Atributo		Julgadores							
		COD2	COD3	COD4	COD5	COD6	COD7	COD8	COD9
		Valor P							
Fragrância/aroma	Amostra	0,160	0,021	0,510	0,067	0,012	0,051	0,316	0,022
	Repetição	0,570	0,266	0,228	0,926	0,705	0,860	0,675	0,494
Sabor	Amostra	0,754	0,022	0,449	0,019	0,034	0,781	0,668	0,408
	Repetição	0,841	0,014	0,154	0,658	0,875	0,790	0,563	0,949
Xícara limpa	Amostra	0,261	0,218	0,053	0,099	0,432	0,076	0,336	0,019
	Repetição	0,682	0,224	0,184	0,591	0,490	0,957	0,883	0,084
Avaliação global	Amostra	0,607	0,046	0,742	0,011	0,975	0,454	0,779	0,961
	Repetição	0,818	0,058	0,438	0,362	0,808	0,822	0,602	0,784
	D	2	0	2	0	1	1	2	1
	R	0	1	0	0	0	0	0	0
	T	2	1	2	0	1	1	2	1

D = número de vezes em que o julgador não discriminou as amostras no nível de significância desejado ($p \leq 0,50$).

R = número de vezes em que o julgador não apresentou repetibilidade no nível de significância desejado ($p \geq 0,05$).

T= Total

Com base nesses resultados, concluiu-se que os julgadores apresentaram um treinamento adequado para o desenvolvimento do Perfil Descritivo Otimizado, além de ter boa repetibilidade e consenso nas avaliações. Contudo, observou-se a necessidade de um alinhamento especificamente para o julgador de código COD05, para estar em acordo com os parâmetros da equipe, no sentido de melhorar sua repetibilidade e discriminação entre amostras.

A partir destes resultados foi realizada uma análise Procrusteano Generalizada (GPA), para avaliar o grau de treinamento dos julgadores e o poder de discriminação entre as amostras, assim como visando corrigir possíveis efeitos devido à diferenças na utilização da escala de cada julgador (DIJKSTERHUIS, 1996).

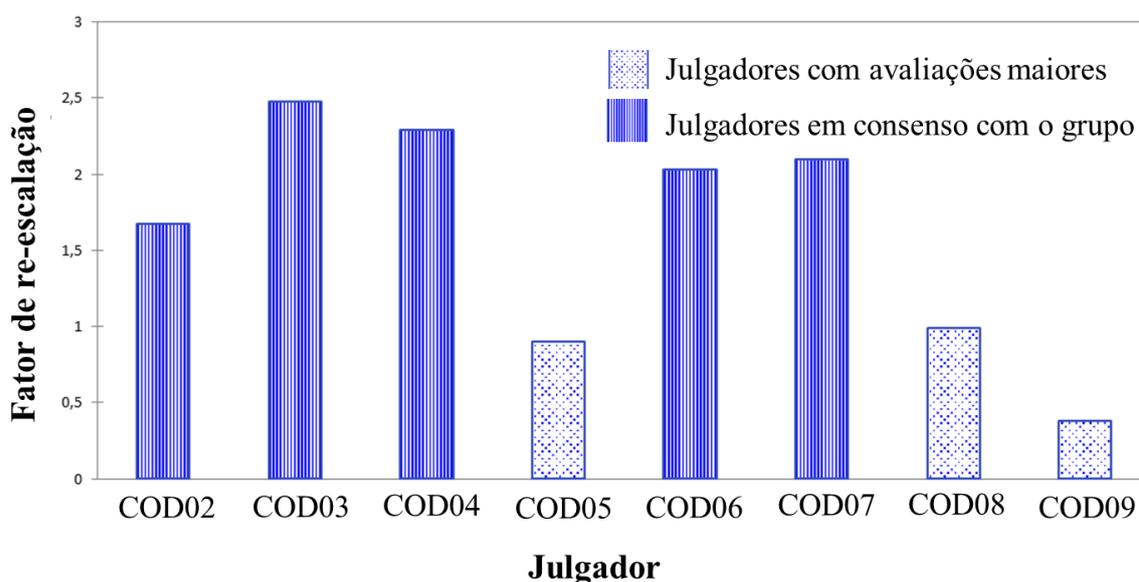
Para a análise GPA foi testado o efeito das diferentes transformações dos dados (rotação, translação, escalamento), por meio do qual foi encontrado que o escalamento tinha um impacto importante na redução da variabilidade das configurações, o que indica que os julgadores apresentam diferenças na avaliação da magnitude da percepção do atributo (Tabela 35).

Tabela 35. Análise de variância para as diferentes transformações dos dados na Análise Procrusteano Generalizada (GPA)

Fonte	GL	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Resíduos depois re-escalamiento	91	348,8	3,8		
Re-escalamiento	7	154,7	22,1	5,767	< 0,0001
Resíduos depois rotação	98	503,5	5,1		
Rotação	42	239,7	5,7	1,489	0,058
Resíduos depois translação	140	743,3	5,3		
Translação	28	122,4	4,3	1,141	0,313
Total corrigido	168	865,7	5,1		

p<0,05 diferença altamente significativa

Na análise de escalamento (Figura 42), os valores do fator de re-escalamiento menores que a unidade (1) indicam que o julgador utiliza uma escala maior (aumenta sua percepção) do que os demais membros da equipe. Portanto, os julgadores COD05, COD08 e COD09 (colunas com linhas oblíquas) tendem a utilizar maiores magnitudes das notas de avaliação do que os demais julgadores, no entanto é de ressaltar que a equipe apresentou um entendimento dos descritores avaliados e a forma de avaliação pela intensidade.

Figura 42. Análise dos fatores de re-escalamiento para cada julgador na Análise Procrusteano Generalizada (GPA).

Com os resultados obtidos em todo o processo de treinamento, constatou-se que a equipe encontrava-se com boa capacidade de discriminação e os julgadores contavam com boa repetibilidade, mesmo assim foi realizado um reforço geral (sessão 9) em todos os descritores com supervisão nas notas dadas para proporcionar um melhor alinhamento ao grupo.

Na sessão 9 foi realizada uma revisão de todos os descritores avaliados, com o objetivo de lembrar cada um dos descritores e realizar uma simulação da forma de avaliação das amostras reais.

A Figura 43 esquematiza a forma de apresentação das amostras reais em simultâneo com a apresentação do material de referência; do lado esquerdo as referências de baixa intensidade ou fracas e do lado direito as de intensidade alta e as amostras a avaliar compostas por 5 xícaras na posição central. Os materiais de referência são os mesmos apresentados na Tabela 16.

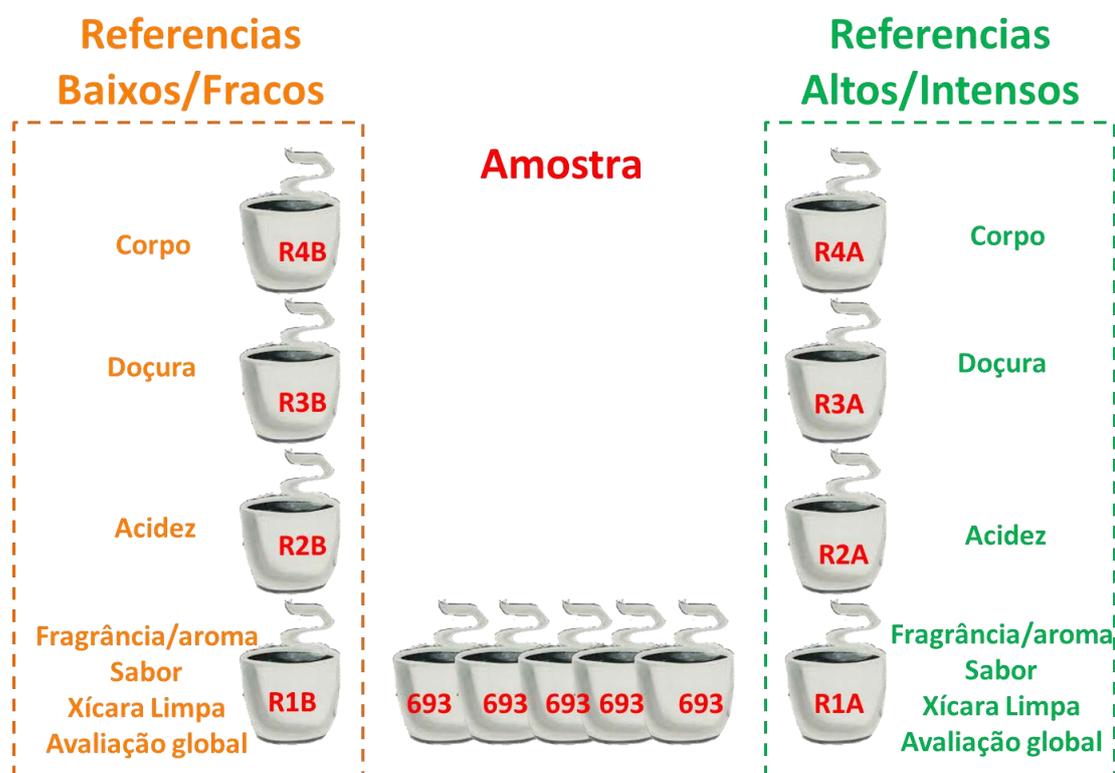
A referência assinalada como R1, tanto para intensidade baixa (R1B) como para alta (R1A), foi preparada misturando partes iguais as amostras de referência (Tabela 16) para os descritores de fragrância/aroma, sabor, xícara limpa e avaliação global, com a premissa de que estes descritores estão baseados na presença ou ausência de defeitos, o qual faz com que a intensidade do atributo aumente (quando sem defeitos) ou reduza (quando em presença de defeitos).

O protocolo da análise foi realizado da seguinte forma: primeiro os julgadores eram instruídos para provar a referência de baixa intensidade, depois a xícara com a referência de alta intensidade, e, na sequência experimentavam a amostra a ser avaliada, para se poder identificar em que ponto da escala estava cada amostra para cada descritor, e, conseqüentemente eram feitas as anotações na ficha de avaliação e continuavam com o descritor seguinte com o mesmo procedimento até completar todos os descritores.

Para reforçar a forma de avaliação e alinhar os julgadores que precisavam de auxílio, foram degustadas as amostras de forma escalonada; assim, com o auxílio do coordenador da equipe, foram dadas as notas para cada descritor e em consenso foram avaliadas as notas finais, explicando aos julgadores que atribuíam notas muito altas, muito baixas ou diferentes do grupo, e, conseqüentemente, determinar quão afastadas ou próximas das referências estavam as amostras sendo avaliadas e auxiliar na memorização desta avaliação.

No final do processo de treinamento constatou-se que os julgadores assimilaram todos os conceitos explicados, o procedimento para avaliação das amostras e a utilização das referências (alta e baixa intensidade) no momento de avaliação para auxiliar a identificação da intensidade percebida. O treinamento foi finalizado com 10 julgadores que encontravam-se prontos para avaliar as amostras objeto do presente estudo.

Figura 43. Esquema de apresentação das amostras a serem avaliadas em conjunto com as referências.



5.3.2 Resultados da padronização de torrefação e moagem

Os cafés matérias primas (CVC e CVA) e cafés descafeinados (DDC, DDV, DAU, DAS) foram torrados segundo os protocolos estabelecidos no item 4.4.1, no qual foi descrito a relação existente entre a perda de peso e o grau de torra conforme a Tabela 14 (Item 4.4.1). As amostras foram torradas e pesadas para o cálculo de perda de peso, valores apresentados na Tabela 36 com o grau de torra equivalente. Com base nos resultados de perda de peso, todas as amostras estavam com grau de torra média, como indicado pela SCAA (2013) para análise sensorial. Fato que permitiu ter homogeneidade nas amostras para ser avaliadas.

No processo de torrefação dos cafés descafeinados, ainda que tinham alcançado o grau de torra desejado para as análises sensoriais (torra média), os processos de torrefação apresentaram diferenças com respeito ao processo de torrefação do café matéria prima, principalmente no tempo de processo. O café descafeinado com diclorometano no momento de colocar os grãos de café no torrador formaram um aglomerado, o qual implicou aumento do tempo de torrefação. Neste caso, primeiro ocorreu a evaporação do solvente, e, o com o movimento giratório do tambor do torrador e aumento do calor fornecido, os grãos ficaram

soltos para em seguida ter início o processo de torrefação propriamente. Enquanto que para o café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU) a particularidade observada foi o menor tempo de torrefação comparado com o tempo de processo para os cafés matérias primas. Esses resultados estão condizentes com o relatado por Franca et al. (2005) sobre as diferenças encontradas nos processos de torrefação de amostras com densidades diferentes, no qual os autores encontraram que o café com densidade maior precisa de tempos maiores para desenvolver todas as reações químicas no interior do grão. Por esta razão, o café de menor densidade (Tabela 20, item 5.1.2) devido ao processo de descafeinação, café descafeinado com água e ultrassom (DAU), o qual não continha solvente orgânico, resultou em menor tempo de torrefação.

Tabela 36. Perda de peso para café matéria prima e café descafeinado no processo de torrefação.

Amostra	Perda de peso (%)	Grau de torra equivalente
CVC	15,60	Media
DDC	15,33	Media
DDV	15,91	Media
DAU	14,13	Media
CVA	16,40	Media
DAS	15,07	Media

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom, CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ

5.3.3 Resultados da avaliação sensorial

As amostras foram avaliadas por 10 julgadores compostos por 4 homens e 6 mulheres que participaram de todo o processo de seleção e treinamento. Cada amostra foi caracterizada para os sete descritores sensoriais apresentados na Figura 44. Foram observadas diferenças principalmente para o descritor de Corpo para o qual o café descafeinado com água e auxílio de ultrassom (DAU) obteve o valor mais baixo (2,6) no entanto, o café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) obteve a maior valoração para este descritor (5,7). Para os demais descritores, o café (DDV) foi caracterizado por ter o perfil sensorial mais baixo, demonstrado pelas notas obtidas em cada descritor menores com respeito às outras amostras.

Na Figura 45 são comparadas as amostras de café matéria prima da procedência COCAM (CVC) com a amostra de café descafeinado com diclorometano e secagem convencional (DDC) e café descafeinado com água e ultrassom (DAU), na qual pode-se observar que o café DAU

foi similar ao café matéria prima (CVC) em praticamente todos os descritores sensoriais, com exceção do descritor Corpo para o qual as diferenças são marcantes.

Figura 44. Representação gráfica do perfil sensorial para todos os cafés analisados: procedência COCAM (CVC), procedência ASTRO CAFÉ (CVA), café descafeinado com diclorometano secagem convencional (DDC), secagem sob vácuo (DDV); café descafeinado com água e ultrassom (DAU) e café descafeinado com água (DAS).

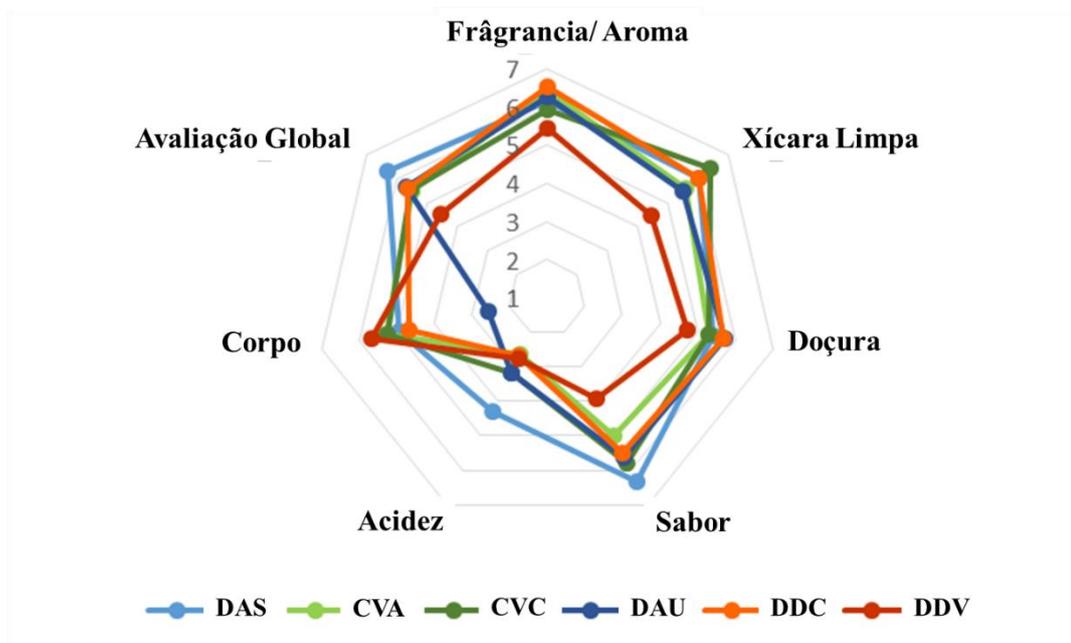
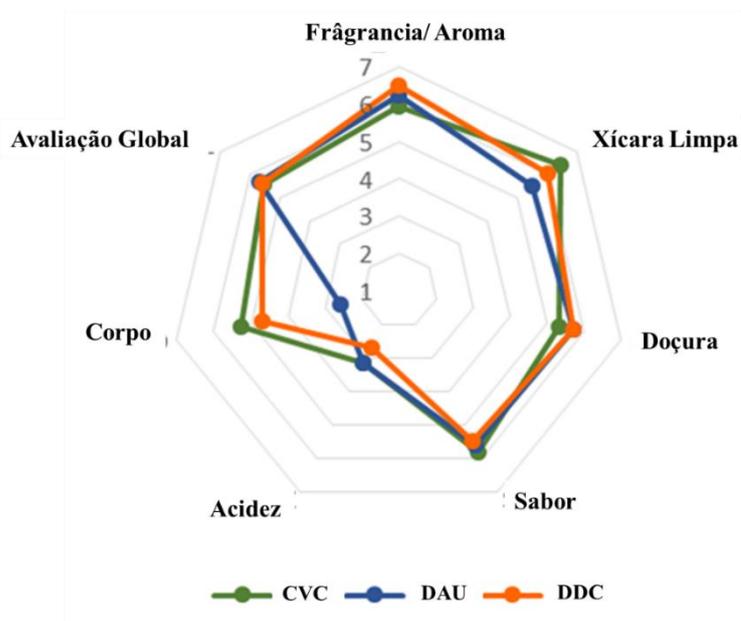


Figura 45. Representação gráfica do perfil sensorial para o café de procedência COCAM (CVC), café descafeinado com diclorometano (DDC) e café descafeinado com água e ultrassom (DAU).



Na análise de variância (ANOVA) não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras para todos os descritores, exceto para o descritor de corpo. Pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$), o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) seguido do café descafeinado com diclorometano (DDC) foram os cafés que obtiveram os menores valores para o descritor corpo. Esses resultados concordam com aqueles encontrados para o teor de sólidos solúveis (Tabela 31, item 5.2.5), com os menores teores para estas duas amostras (DDC, DAU), sugerindo uma relação direta entre os sólidos solúveis e a percepção do corpo da bebida. Na Tabela 37 são apresentadas as médias e desvios padrão para a avaliação sensorial final para todas as amostras investigadas para todos os descritores avaliados.

Ainda que para os outros descritores sensoriais não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras, vale a pena ressaltar que a amostra de café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) obteve a menor nota para o descritor Doçura (4,7), assim como também para o conteúdo de açúcares não redutores obteve o menor valor (2,6 g/ 100 g de matéria seca) com diferença significativa, esse resultado poderia indicar uma relação entre o conteúdo de açúcares não redutores e a doçura percebida na bebida de café.

Tabela 37. Caracterização sensorial do café matéria prima e café descafeinado pelos diferentes métodos.

Amostra	Fragrância /Aroma	Xícara Limpa	Doçura	Sabor	Acidez	Corpo	Avaliação global
CVC	5,93 ±1,40 ^a	6,42 ±2,48 ^a	5,31 ±1,84 ^a	5,79 ±1,83 ^a	3,17 ±2,08 ^a	5,26 ±1,75 ^a	5,55 ±2,01 ^a
DDC	6,52 ±1,62 ^a	6,03 ±1,52 ^a	5,71 ±2,63 ^a	5,48 ±2,17 ^a	2,69 ±1,95 ^a	4,68 ±2,34 ^a	5,63 ±1,59 ^a
DDV	5,44 ±2,05 ^a	4,45 ±2,12 ^a	4,74 ±2,48 ^a	3,94 ±2,44 ^a	2,74 ±2,20 ^a	5,68 ±1,08 ^a	4,54 ±2,09 ^a
DAU	6,25 ±2,06 ^a	5,51 ±1,67 ^a	5,72 ±1,97 ^a	5,61 ±2,23 ^a	3,17 ±2,04 ^a	2,59 ±1,85 ^b	5,69 ±2,10 ^a
CVA	6,42 ±1,72 ^a	5,62 ±2,40 ^a	5,30 ±2,89 ^a	5,02 ±2,28 ^a	2,63 ±1,18 ^a	5,28 ±2,05 ^a	5,50 ±2,37 ^a
DAS	6,16 ±2,29 ^a	6,02 ±2,48 ^a	5,43 ±2,49 ^a	6,32 ±2,35 ^a	4,28 ±1,74 ^a	4,96 ±2,30 ^a	6,32 ±2,00 ^a

CVC: café matéria prima de COCAM; DDC: Café descafeinado com diclorometano de COCAM; DDV: Café descafeinado com diclorometano seco sob vácuo; DAU: Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom, CVA: café matéria prima de ASTRO CAFÉ, DAS: café descafeinado com água de ASTRO CAFÉ.

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) Escala de avaliação: 0 (baixa intensidade); 10 (Intensidade maior).

Segundo o relatado por Ramalakshmi et al. (2007), cafés que apresentam baixo pH podem ser relacionados com bebidas de qualidade inferior, neste caso encontrou-se que o pH mais baixo foi obtido para a amostra de café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV), o qual obteve um valor para pH de 5,1. De modo similar, este café (DDV) obteve as notas mais baixas para os descritores de fragrância/aroma, xícara limpa, sabor e avaliação

global, descritores que tem uma relação direta com a presença de defeitos. Portanto, este resultado sugere uma possível ferramenta a ser utilizada como indicativo de perda de qualidade na bebida de café, de modo que quando o pH da amostra de café é reduzido após o processo de descafeinação, comparado com o pH inicial da matéria prima, pode ter ocorrido alteração significativa que pode afetar a qualidade da bebida.

Outra categoria de composto a ressaltar são os lipídios, os quais desempenham um papel importante como precursores de aromas, bem como tem sido relacionados por atuarem como peneira seletiva na retenção das substâncias aromáticas no grão durante o processo de torra e desta maneira melhorar a qualidade e sabor final da bebida de café (AMORIM, 1972; MARTÍN et al., 2001; CLIFFORD, 2003; PIMENTA, 2003; FERNANDES et al., 2003). No presente estudo encontrou-se que o café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) apresentou o menor conteúdo de lipídios e com o descritor de Fragrância/Aroma recebendo o valor mais baixo, indicando que a perda de lipídios influenciou nas notas deste descritor sensorial, assim como, no descritor de Sabor da bebida, o qual de modo similar foi menor para esta amostra (DDV), confirmando ainda mais a relação direta do teor de lipídios com a qualidade da bebida de café.

5.3.4 Resultados da análise de componentes principais (ACP)

A Figura 46 apresenta a análise de componentes principais (ACP) dos resultados da análise sensorial descritiva otimizada e das análises químicas. O propósito desta análise foi obter um número reduzido de combinações lineares das 14 variáveis analisadas que expliquem a maior variabilidade nos dados. Neste estudo foram selecionados 4 componentes que tiveram valores próprios maiores ou iguais a 1,0. Em conjunto, os quatro primeiros componentes explicaram 97,12% da variabilidade total nos dados. O primeiro e segundo componentes explicaram 51,02 % e 25,1% respectivamente, para um total de 76,12% da variação total nos dois primeiros componentes. Os resultados demonstram relação entre as características sensoriais e os conteúdos dos compostos químicos na diferenciação entre amostras de café descafeinado e café matéria prima.

O primeiro componente principal está associado a um **índice geral de qualidade do café**, e, neste caso, o índice encontra-se influenciado pelas variáveis derivadas dos isômeros dos ácidos clorogênicos 3-CQA, 4-CQA, açúcares redutores (A_RED), açúcares não redutores (A_NÃO_RED), açúcares totais (A_TOTAL), lipídios, pH e xícara limpa (XIC_LIMPA). No entanto, o componente principal dois agrupa as variáveis do isômero do ácido clorogênicos 5-

CQA, avaliação global (AVA_GLOBAL), fragrância/aroma (FRA_AROMA), sabor corpo, sólidos solúveis (BRIX), cafeína, acidez e doçura.

De modo geral, pode-se observar que as amostras apresentam perfis sensoriais e químicos diferentes, mas foram agrupadas conforme sua característica principal (matéria prima ou café descafeinado). Desta forma, o café matéria prima de procedência COCAM (CVC) e o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ (CVA) foram agrupadas no quadrante II, o qual caracteriza-se por conter as amostras de café com maiores teores de cafeína, lipídios, açúcares totais e açúcares não redutores, sólidos solúveis, 5-CQA e pH; assim como por apresentar os menores conteúdos em 3-CQA, 4-CQA e açúcares redutores.

As amostras de café que foram descafeinadas com água como o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) e o café descafeinado com água da procedência ASTRO CAFÉ processado com o método “SWISS WATER” (DAS); foram agrupadas no quadrante III, caracterizando-se por apresentarem notas maiores nos atributos de xícara limpa, fragrância/aroma, sabor, avaliação global, doçura e acidez e por terem menores conteúdos em cafeína, no isômero do ácido clorogênicos 5-CQA, em sólidos solúveis e para o corpo da bebida.

Ainda que a amostra de café descafeinado com diclorometano (DDC) esteja no quadrante IV, esta se encontra próxima às amostras de café descafeinado com água, porém sua característica principal é ter menor conteúdo de cafeína e maior conteúdo dos isômeros dos ácidos clorogênicos 3-CQA e 4-CQA e açúcares redutores.

A amostra de café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV), foi posicionada no quadrante I, apresentando um perfil diferente comparado com as outras amostras; sua característica principal foi apresentar notas maiores para o descritor de Corpo e menores notas para os outros descritores sensoriais avaliados.

Baseado no índice geral do qualidade do café representado pelo primeiro componente principal, as amostras podem ser classificadas segundo seus valores próprios (eigen-vector) neste componente, portanto, o café matéria prima da COCAM (CVC) e o café matéria prima de procedência ASTRO CAFÉ (CVA) obtiveram os maiores valores (2,68 e 2,43 respectivamente), como era de se esperar por serem cafés não processados indicando serem as amostras com melhor qualidade global. Para os cafés descafeinados primeiro se apresenta o café descafeinado com água e ultrassom (DAU) com valor de 0,94 seguido do café descafeinado com água da procedência ASTRO CAFÉ (DAS) com um valor de 0,53, depois o café descafeinado com diclorometano (DDC) com valor de -1,39 e por último o café descafeinado com diclorometano e secagem sob vácuo (DDV) com um valor de -5,20. Estes resultados confirmam que o processo de descafeinação com água auxilia na manutenção de uma melhor

Tabela 38. Coeficientes de correlação e (nível de significância) entre os resultados da análise sensorial e os compostos químicos

Variáveis	Coeficiente de correlação de Pearson	Significância
Cafeína x 5-CQA	0,86	-0,03
Cafeína x Sólidos solúveis	0,94	-0,01
5-CQA x Sólidos solúveis	0,95	0,00
4-CQA x 3-CQA	0,97	0,00
4-CQA x Açúcar Redutor	0,97	0,00
4-CQA x Lipídios	-0,93	-0,01
3-CQA x Açúcar redutor	0,94	-0,01
3-CQA x Lipídios	-0,96	0,00
Açúcar Redutor x Lipídios	0,85	-0,03
Açúcar Não Redutor x Açúcar Total	1	0,00
Lipídios x Cafeína	0,87	-0,02
Corpo x Sólidos Solúveis	0,94	-0,03
pH x Xícara Limpa	0,9	-0,02
Fragrância /Aroma x Doçura	0,86	-0,03
Xícara Limpa x Sabor	0,87	-0,02
Sabor x Avaliação Global	0,96	0,00

Os resultados mostram que as únicas correlações entre variáveis químicas e variáveis sensoriais foram as encontradas entre o pH e xícara limpa e entre Corpo e sólidos solúveis, as duas com correlações positivas, indicando que quanto maior o valor de uma variável maior será também o valor da outra, assim quando o pH aumenta, maiores serão as notas para Xícara limpa, fato este que conduz a uma melhor qualidade da bebida (neste caso, a “qualidade” resultante de notas mais altas dos descritores sensoriais). Este resultado é similar ao encontrado por Ramalakshmi et al. (2007), o qual relatou que os valores baixos de pH são devidos à presença de defeitos nas amostras de café, influenciando de maneira negativa as notas para Xícara limpa.

Do mesmo modo aconteceu para o descritor Corpo, o qual aumenta quando os sólidos solúveis são elevados. Este resultado explica o fato do café descafeinado com água e ultrassom (DAU) ter atingido os menores conteúdos de sólidos solúveis e, portanto, suas notas para Corpo

foram as mais baixas, resultado similar ao encontrado por Villela (2002), quem relatou a relação positiva entre o conteúdo de sólidos solúveis e o descritor de corpo no estudo realizado em café com diferentes processos de pós-colheita.

Outra correlação importante foi a observada entre o teor de cafeína e o isômero do ácido clorogênicos 5-CQA, a mesma relatada por Toci et al. (2006) e Waldhauser et al. (1996), a partir da qual se observa que quando se realiza o processo de descafeinação, a medida que a cafeína é removida ocorrem perdas do isômero 5-Cafeoilquínico (5-CQA), fato este que vai repercutir também no sabor final da bebida, se apresentando como bebida mais suave, devido ao fato desses dois compostos contribuir para o sabor amargo do café.

6 CONCLUSÕES

- O processo de descafeinação com solvente água e auxiliado com ultrassom mostrou ter menor influência nas características físicas para as dimensões largura e espessura dos grãos de café, e não apresentou diferenças significativas para os conteúdos dos compostos químicos dos isômeros dos ácidos clorogênicos 3-CQA, 4-CQA, açúcares redutores, açúcares não redutores, açúcares totais e lipídios, comparado com o processo de descafeinação com solvente diclorometano.
- A metodologia de descafeinação com água e auxílio de ultrassom permitiu obter amostras de café com baixo teor de cafeína, indicando que é adequada para este objetivo, porém também apresentou redução no teor de sólidos solúveis, o que pode ser a razão para apresentar o menor valor para o descritor Corpo na avaliação sensorial.
- O processo de descafeinação com diclorometano e secagem sob vácuo apresentou perdas de açúcares não redutores principalmente sacarose, lipídios e sólidos solúveis, compostos fundamentais para a formação de aromas e sabores característicos de café torrado, os quais podem ser indicativos do perfil sensorial baixo observado para este tipo de café.
- O treinamento e a avaliação sensorial de café seguindo a metodologia “Perfil Descritivo Otimizado” (PDO), com as adaptações introduzidas para café, foi considerada adequada, mesmo tratando-se de um produto complexo como a bebida de café. A equipe apresentou boa capacidade de discriminação e alta repetibilidades e o tempo utilizado para o treinamento foi menor do que se fosse utilizada a metodologia tradicional de Análise Quantitativa Descritiva (ADQ).
- O resultados da análise sensorial e análises químicas permitem concluir que o processo de descafeinação com água é menos agressivo para o produto (café), auxilia na manutenção da qualidade final da bebida e oferece uma alternativa de processamento para a obtenção de café descafeinado com características similares ao café não descafeinado. Além disso, se o processo de descafeinação com água for combinado com a utilização de ultrassom de alta intensidade os resultados são similares, com a vantagem de necessitar menor tempo de processamento.
- Para todos os cafés descafeinados, o conteúdo do isômero majoritário dos ácidos clorogênicos (5-CQA) apresentou perdas significativas nos grãos de café e aumento nos isômeros 3-CQA e 4-CQA após processo de descafeinação, exceto para o café descafeinado

com água e auxílio de ultrassom, o qual não apresentou aumento nos isômeros 3-CQA e 4-CQA, possivelmente devido às temperaturas empregadas neste processo serem mais baixas, fato este que auxilia para não apresentar gelatinização do amido e isomerização destes compostos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Determinar a real potência ultrassônica transmitida ao sistema de produção contínuo (grãos e meio aquoso circulando) utilizando-se medidas calorimétricas, assim como a medição real dos fenômenos físicos que ocorrem durante a aplicação de ultrassom como a cavitação, velocidade de transmissão e elevação da temperatura e relacioná-los com análises químicas e sensoriais.
- Estudar uma maneira de reter os sólidos solúveis na matriz do grão de café, eventualmente permitindo somente a remoção do composto de interesse (cafeína), como por exemplo, o uso de carvão ativado seletivo, peneira molecular (zeólitos), fibras poliméricas.
- Determinar outros compostos químicos também relacionados com a qualidade do café como aminoácidos, ácidos orgânicos e compostos voláteis para ampliar o estudo sobre os efeitos do processo de descafeinação.
- Determinar mudanças estruturais na matriz sólida do grão de café no processo de extração de cafeína sob efeito de ultrassom, fazendo uso de técnicas de microscopia eletrônica, calorimetria diferencial de varredura e ressonância magnética nuclear, para aprofundar o entendimento dos fatores que influenciam o comportamento e os mecanismos de transferência de massa e eventuais perdas de outros compostos que contribuem pra a qualidade da bebida de café.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Indicadores da indústria de café no Brasil - 2013 (Acesso Maio 15 de 2013). Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#1910>

ABIC-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. Indicadores da indústria de café no Brasil - 2015 (Acesso Março 20 de 2015). Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#3651>.

ABRAHÃO, S. A.; et al. Compostos bioativos em café integral e descafeinado e qualidade sensorial da bebida. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 12, p. 1799–1804, 2008.

ALVES, S.; et al. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina. **Química Nova**, v.29, n. 6, p.1164–1168. 2006.

AMORIM, A.; et al. Green and roasted arabica coffees differentiated by ripeness, process and cup quality via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 313–321, 2009.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999. (Acesso fevereiro 12 de 2014). Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/3_7799.htm.

ANZALDUA-MORALES, A. **La evolución sensorial de los alimentos**. Espanha, Ed. Acriba S/A, 198p. 1994.

AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST-. Washington. Estados Unidos. **Official methods of analysis**. 15. Ed. Washington. 2 vols. 1990.

AOAC- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST-. Washington. Estados Unidos. **Official methods of analysis**. 16. Ed. Washington. 2 vols. 1995.

ARAGÃO, N.; et al. Multivariate optimisation of the experimental conditions for determination of three methylxanthines by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 67, n. 5, p. 1007 – 1013, 2005.

BAKURADZE, T.; et al. Four-week coffee consumption affects energy intake, satiety regulation, body fat, and protects DNA integrity. **Food Research International**, v. 63, p. 420–427, 2014.

BERMEJO-BARRERA, P.; et al. The multivariate optimisation of ultrasonic bath-induced acid leaching for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta** [S.I.], v. 439, n. 2, p. 211-227, 2001.

BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2185 – 2192, 2011.

BLANC, M.; MARGOLIS, G. **Caffeine extraction**. [s.l.] Google Patents, 1982.

BLANK, I.; SEN, A.; GROSCH, W. **Aroma impact compounds of arabica and robusta coffee. Qualitative and quantitative investigations**. In: ASSOCIATION SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE DU CAFE (FRANCE), NO. 14. 1991

BOAS, B. Seleção de extratores e tempo de extração para determinação de açúcares em café torrado. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 25, n. 5, p. 1169-1173, 2001

BRADBURY A.G.W. **Chemistry I: Non-volatile compounds, 1A – carbohydrates.**, R.J. Clarke and O.G. Vitzthum (eds), Coffee – Recent Developments. Oxford: Blackwell Science, 2001

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N.8, de 11 de julho de 2003. **Regulamento técnico de identidade e de qualidade para classificação do café beneficiado e de café verde.** (Acesso 4 Março de 2014) Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/legislacao/sislegis>

BRENELLI, EUGÊNIA C. Extração de cafeína em bebidas estimulantes – uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. **Química. Nova** v. 26, n.1 São Paulo, jan./fev. 2003

BRUNNER, G. Decaffeination of raw coffee by means of compressed nitrous oxide. In: **Proceedings of the 12th ASIC Colloquium** (Montreux) p. 294-305. ASIC, Paris, France. . 1987.

BUFFO, R. A.; CARDELLI-FREIRE, C. Coffee flavour: an overview. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 19, n. 2, p. 99–104, mar. 2004.

BUNSELMeyer, D.; CULMSEE, O. D.; HEILMANN, W. D. **Process and apparatus for decaffeinating liquid, particularly aqueous, green coffee extracts.** [s.l.] Google Patents, 1993.

CABALLERO, B.; TRUGO, L.; FINGLAS, P. **Encyclopedia of food sciences and nutrition:** Volumes 1-10. Ed.2, p. 6601 pp., 2003. Canada Int. A23F 5/20 (2006.01) 1979.

CAFÉPOINT- Notícias – Internacional. **Nestlé investe US\$ 80 milhões em fábrica de café descafeinado no Vietnã.** 13/04/2015. (Acesso Maio 02 de 2015). Disponível em: <http://www.cafepoint.com.br/noticias/internacional>

CARNEIRO, J. C. S. **Processamento industrial de feijão, avaliação sensorial, descritiva e mapa de preferência.** 90f. 2001. (Nível Mestrado). Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2001

CASTRO, J.; et al. Determination of catechins and caffeine in proposed green tea standard reference materials by liquid chromatography-particle beam/electron ionization mass spectrometry (LC-PB/EIMS). **Talanta**, v. 82, n. 5, p. 1687–1695, 15 out. 2010.

CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F.; PERALBO-MOLINA, A. The role of ultrasound in analytical derivatizations. **Journal of Chromatography B**, v. 879, p.1189–1195, 2011

CAVIN, C.; et al. Cafestol and Kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and chemical toxicology**. v.40, n. 8, p.1155–1163. 2002.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–835, 2011.

CHENG-CHI, W.; et al. Application of ultrasound thermal process on extracting flavor and caffeine of coffee. **Thermal Science**, v. 15, n. suppl. 1, p. 69–74, 2011.

CIVILLE, G. V. **Sensory Evaluation Techniques, Fourth Edition**. 4 edition ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee Volume 1: Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids—their complex nature and routine determination in coffee beans. **Food Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 63–71, 1979.

CLIFFORD, M. N. Chemical and physical aspects of green coffee and coffee products. In **Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage**; Clifford, M. N., Willson, K. C., Eds.; Croom Helm, Ltd.: London, U.K. pp 305–374. 1985

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n. 3, p. 362–372, 1 mar. 1999.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 7, p. 1033–1043, 15 maio 2000.

CLIFFORD, M. N; et al. Hierarchical Scheme for LC-MSⁿ Identification of Chlorogenic Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 10, p. 2900–2911, maio 2003.

COCAM. Cocam Companhia de café solúvel e derivados. Descrição do processo produtivo para fabricação de café descafeinado. **Comunicação pessoal** no dia 23 de julho 2013.

CONTI, M.; et al. Características físicas e químicas de cafés torrados e moídos exóticos e convencionais. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 31, n. 1. P. 161 – 172, 2013.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: Quarto Levantamento**, Brasília, p. 1-55, dezembro de 2014. CONAB. 2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: Março 20 2015.

CZERNY, M.; GROSCH, W. Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 868–872, 2000.

CZERNY, M.; MAYER, F.; GROSCH, W. Sensory study on the character impact odorants of roasted Arabica coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 2, p. 695–699, 1999.

DAWSON-EKELAND, K. R.; STRINGFIELD, R. T. **Decaffeination of liquid medium**. [s.l.] Google Patents, 1991.

DE MARIA, C.; et al. Simultaneous determination of total chlorogenic acid, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high performance gel filtration chromatography. **Food Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 447–449, 1995.

DE MARIA, C.; et al. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 203–207, 1996.

DE MARIA, C.; MOREIRA, R. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Química Nova** v. 30 n. 1, p. 99 -105, 2007

DIAS, R.; et al. Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee. **European Food Research and Technology**, V. 239, n. 6, p. 961-970, 2014.

DIJKSTERHUIS, G. Procrustes analysis in sensory research. **Data Handling in Science and Technology**, v. 16, p. 185–219, 1996.

DUARTE, G.; PEREIRA, 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.

NORTON B.; ROY W. **Process of decaffeinating coffee**. [s.l.] Google Patents, 1943.

FARAH, A. et al. Effect of Roasting on the Formation of Chlorogenic Acid Lactones in Coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1505–1513, 2005.

FARAH, A. et al. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 373–380, 2006.

FARAH, A. et al. Chlorogenic acids and lactones in regular and water-decaffeinated arabica coffees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 374–381, 2006.

FARAH, A. et al. Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans. **Journal of Nutrition**, v. 138, n. 12, p. 2309–2315, 1 dez. 2008.

FARAH, A.; DONANGELO, C. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 23 – 36, 2006.

FDA- Food and Drug Administration USA. **CFR- Code of Federal Regulations. Title 21, Chapter 1, Subchapter B, Part 173, subpart 173.255**. (Acesso 4 Outubro de 2014). Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/default.htm>

FERIA-MORALES, A. Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control. **Food quality and preference**, v. 13, n. 6, p. 355–367, 2002.

FERNANDES, S.; et al. Constituintes químicos e teor de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 5, p. 1076-1081, 2003

FISCHER, A.; KUMMER, P. **Process for decaffeinating raw coffee**. [s.l.] Google Patents, 1980.

FLAMENT, I.; BESSIÈRE-THOMAS, Y. **Coffee flavor chemistry**. Chichester; New York: Wiley, 2002.

FNC- FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS. **Vademecum del tostador colombiano**. División de Estrategia y Proyectos Especiales de Comercialización. Federación Nacional de Cafeteros, Ed. 4 - 317 p. 1991

FOLCH J.; et al. Simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry** v. 226, n. 1, p. 497-509. 1957

FÓRUM CAFÉ- Forum cultura del café – Café Descafeinado. (Acesso Agosto 15 de 2014). Disponível em http://www.forumdelcafe.com/pdf/F_18_Descafeinado.pdf

FRANCA, A.; MENDONÇA, J.; OLIVEIRA, S.; Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n.7, p. 709–715, 2005.

FRANCIS, F.; CLYDESDALE, F. Food colorimetry: theory and applications. Westport: **The Avi Publishing Company**. 477p. 1975

HANNAY, J.; HOGARTH, J. On the solubility of solids in gases. **Proceedings of the royal society of London**, v. 30, n. 200-205, p. 178-188. 1879

HAY, P.; LEIGH, D.; LIARDON, R. **Caffeine imprint polymer**. [s.l.] Google Patents, 1997.

HECKMAN, M.; WEIL, J.; DE MEJIA, E. Caffeine (1, 3, 7-trimethylxanthine) in Foods: A Comprehensive Review on Consumption, Functionality, Safety, and Regulatory Matters. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 3, p. 77– 87, 2010.

HEILMANN, W. Caffeine recovery from activated carbon. In: **Proceedings of the 17th ASIC Colloquium** (Nairobi) p. 254- 260. ASIC, Paris, France. 1997

HEILMANN, W. Modified Secoffex process for green bean decaffeination. In: **Proceedings of the 14th ASIC Colloquium** (San Francisco) p. 349-356. ASIC, Paris, France. 1991.

HEILMANN, W. Technology II: Decaffeination of Coffee. In: CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. (Eds.). **Coffee**. [s.l.] Blackwell Science Ltd, 2001. p. 108–124.

HINCHA, D.; POPOVA, A.; CACELA, C. Effects of sugars on the stability and structure of lipid membranes during drying. In: **Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes**. Elsevier Amsterdam, The Netherlands, v. 3, p. 189-217, 2006

HINCHA, D.; et al. Fructans from oat and rye: composition and effects on membrane stability during drying. **Biochimica et Biophysica**, Acta-Biomembranes, Elsevier, Amsterdam, v. 1768, p. 1611-1619, 2007.

HINMAN, D. C.; SALEEB, F. Z. **Decaffeination with treated activated carbon**. [s.l.] Google Patents, 1987.

HUAMANÍ-MELENDEZ. **Efeito do ultrassom de alta intensidade na extração e difusão da cafeína nos grãos de café (*Coffea arabica*)**. (2012). 104 f. (Nível Mestrado) Engenharia e Ciências de Alimentos, Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto. 2012

HUANG, J.; DE PAULIS, T.; MAY, J. Antioxidant effects of dihydrocaffeic acid in human EA.hy926 endothelial cells. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 15, n. 12, p. 722-729, 2004.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. **Unit Operation in Food Engineering**. CRC Press: New York, 2003.

IFIC – USDA International Food Information Council Foundation – United States Department of Agriculture. Caffeine & Health: Clarifying The Controversies. (acesso em 01 junho 2013). Disponível em: http://www.foodinsight.org/Content/3147/Caffeine_v8-2.pdf.

ISHII, R.; CHANG, H.-K.; O'MAHONY, M. A comparison of serial monadic and attribute-by-attribute protocols for simple descriptive analysis with untrained judges. **Food Quality and Preference**, v. 18, n. 2, p. 440–449, 2007.

ISO- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. ISO 6673:2003: Green coffee. Determination of loss in mass at 105°C. Switzerland, 2003.

ITC- INTERNATIONAL TRADE CENTER. **The coffee guide**. 2010. (acesso em 15 Junho 2013). Disponível em: <http://www.thecoffeeguide.org/coffee-guide/the-markets-for-coffee/demand---Decaffeinated-coffee/>

KATZ, S. N. **Dimethyl sulfoxide**. [s.l.] Google Patents, 1984.

KATZ, S.; et al. **Extraction using carbon dioxide**. [s.l.] Google Patents, 1990.

KNORR, D., et al. Applications and potential of ultrasonics in food processing. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 5, p. 261–266. 2004.

KONO, Y.; et al. Antioxidant activity of polyphenols in diets. Rate constants of reactions of chlorogenic acid and caffeic acid with reactive species of oxygen and nitrogen. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1335, n. 3, p. 335-342. 1997.

KY, C.-L.; et al. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 223–230, 2001.

LABBE, D.; RYTZ, A.; HUGI, A. Training is a critical step to obtain reliable product profiles in a real food industry context. **Food Quality and Preference**, v. 15, n. 4, p. 341–348, 2004.

LACK, E.; SEIDLITZ, H.; TORO, P. Decaffeination of coffee samples by CO₂ extraction. In: **Proceedings of the 13th ASIC Colloquium** (Paipa) pp. 236-245. ASIC, Paris, France. 1989.

LACK, E.; SEIDLITZ, H. Commercial scale decaffeination of coffee and tea using supercritical CO₂. In: KING, M. B.; BOTT, T. R. (Eds.). **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. [s.l.] Springer Netherlands, 1993. p. 101–139.

LERCKER, G.; et al. Coffee lipid fraction. I. Influence of roasting and decaffeination. **Industrie Alimentarie**. v. 35, n. 352, p. 1057 - 1065. 1996

LEÓN, J. **Botánica de los cultivos tropicales**. [s.l.] Editorial Agroamérica, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 522 f, 2000.

LEÓN-CARMONA, J.; GALANO, A. Is caffeine a good scavenger of oxygenated free radicals? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 4538–4546, 2011.

LEROY, T.; et al. Genetics of coffee quality. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 229-242, 2006.

LÓPEZ-MARTÍNEZ, L.; et al. Simultaneous determination of methylxanthines in coffees and teas by UV-Vis spectrophotometry and partial least squares. **Analytica Chimica Acta**, v. 493, n. 1, p. 83 – 94, 2003.

MACHADO, M. **Associação do consumo de café com o nível de atividade física, a idade e o sexo, controlando-se parâmetro sócio - econômico-comportamentais clínicos e bioquímicos de trabalhadores de empresas de Belém-PA.**(2006) 68f. (Nível Mestrado) Ciência dos Alimentos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

- MACHMUDAH, S.; et al. Simultaneous Extraction and Separation Process for Coffee Beans with Supercritical CO₂ and Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2227–2235, 2011.
- MARIN C.; PUERTA, G. Contenido de ácidos Clorogénicos en granos de *Coffea arabica* L. y *C. canephora*, según el desarrollo del fruto. **Cenicafé** v. 59 n. 1, p. 07-28. 2008
- MARCUCCI, T.; et al. Teores de trigonelina, ácido 5-cafeoilquínico, cafeína e melanoidinas em cafés solúveis comerciais brasileiros. **Química Nova**. v.36, n.4, p. 544-548, 2013
- MARTÍN, M.; et al. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, v. 54, n. 2, p. 291–297, 2001.
- MARTINS, M.; et al. Coffee carbohydrates in different preparations of the beverage. **Food Science and Technology** (Campinas), v. 25, n. 2, p. 382–386, 2005.
- MEILGAARD, M.; CARR, B.; CIVILLE, V. **Sensory Evaluation Techniques, Fourth Edition**. [s.l.] CRC Press, 2006.
- MENDONÇA, L.; et al. Composição química de grãos crus de cultivares de *Coffea arabica* L. suscetíveis e resistentes à *Hemileia vastatrix* Berg et Br. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 2, 2007.
- MOHSENIN, N. Physical Properties of Plant and Animal Materials: Structure, Physical Characteristics, and Mechanical Properties. Gordon and Breach. **Science Publishers**, New York. 1986.
- MONTEIRO, M. **Caracterização sensorial da bebida de café (Coffea arabica L.): análise descritiva quantitativa, análise tempo-intensidade e testes afetivos**. (2002). 159 f. (Nível Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2002.
- MONTEIRO, C. Coffee roasting: color and aroma-active sulfur compounds. 2011. 172 f. (Nível doutorado). Universidade da Florida. 2011
- MOOIWEER, G. **A process for the decaffeination of green coffee beans**. [s.l.] Google Patents, 1983.
- MOREIRA, S.; CHAVES, M.; OLIVEIRA, L. Comparação da eficiência de líquidos na determinação da massa específica aparente de grãos agrícolas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.9, n.1 e 2, p.22-24, 1984/85
- MORI, H.; et al. Suppressive effects of natural antioxidants on carcinogenesis in digestive organs. **Environmental Mutagen Research**, v. 18, p. 73-77, 1996.
- MORI, E. Qualidade dos cafés do Brasil. In: **1 Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, Poços de Caldas, MG, p 99 - 107, 2000
- MORRISON, L.; PHILLIPS, J. **Accelerated decaffeination process**. [s.l.] Google Patents, 1984.
- MOSKOWITZ, H. Product testing and sensory evaluation of foods. Marketing and R&D approaches. Westort, **Food and Nutrition** Press, 605 p.1983.
- MURRAY, J.; DELAHUNTY, C.; BAXTER, I. Descriptive sensory analysis: past, present and future. **Food Research International**, v. 34, n. 6, p. 461–471, 2001.

NAWROT, P.; et al. Effects of caffeine on human health. **Food Additives and Contaminants**, v. 20, n. 1, p. 1–30, 2003.

NAVIGLIO, D.; FERRARA, L. Tecniche estrattive solido-liquido. **Teoria e pratica**. Aracne: Roma, 2008

OBERTHÜR, T.; et al. Regional relationships between inherent coffee quality and growing environment for denomination of origin labels in Nariño and Cauca, Colombia. **Food Policy**, v. 36, n. 6, p. 783–794. 2011.

OIC- ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. – Comercio mundial del café (1963–2013): Reseña de los mercados, retos y oportunidades con que se enfrenta el sector. 2014. (Acesso Junho 20 de 2014). Disponível em <http://dev.ico.org/documents/cy2013-14/icc-111-5-r1c-world-coffee-outlook.pdf>.

OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A.; SCHOLS, H. Effect of roasting on the carbohydrate composition of *Coffea arabica* beans. **Carbohydrate Polymers** v. 54, p. 183-192, 2003.

PÁDUA, F.; et al. Avaliação sensorial e da composição química, durante o armazenamento, do café torrado e moído. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 5, p. 15-21. Especial café. 2002

PALMA, M.; BARROSO, C. Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. **Analytica Chimica Acta** [S.I.], Atlanta, GA, v. 458, n. 1, p. 119-130, 2002.

PEREIRA, M. C. **Características químicas, físico-químicas e sensorial de genótipos de grãos de café (*Coffea arabica* L.)**. (2008). 114 f. (Nível doutorado). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. 2008

PERRONE, D.; DONANGELO, C.; FARAH, A. Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 1030–1035, 15 out. 2008.

PETER, H.; OTTO, V. **Process for the decaffeination of raw coffee**. [s.l.] Google Patents, 1975.

PIMENTA, C. Composição química e qualidade do café. In: PIMENTA, C. J. **Qualidade do café**. Lavras: Editora UFLA. cap. 4, p. 147. 2003.

PREEDY, V. **Caffeine: Chemistry, Analysis, Function and Effects**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2012.

QUIJANO-RICO, M. New ways of industrial coffee processing. In: **Proceedings of the 12th ASIC Colloquium** (Montreux) pp. 187-193. ASIC, Paris, France. 1987.

RAMALAKSHMI, K.; RAGHAVAN, B. Caffeine in Coffee: Its Removal. Why and How? **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 39, n. 5, p. 441–456, 1999.

RAMALAKSHMI, K.; KUBRA, I.; RAO, L. Physicochemical characteristics of green coffee: Comparison of graded and defective beans. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. 333 – 337, 2007

RIBANI, M.; et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771 – 780, 2004

RIBEIRO, J.; FERREIRA, M.; SALVA, T. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 83, n. 5, p. 1352–1358, 2011.

ROGERS, W.; et al. Changes to the content of sugars, sugar alcohols, myo-inositol, carboxylic acids and inorganic anions in developing grains from different varieties of Robusta (*Coffea canephora*) and Arabica (*C. arabica*) coffees. **Plant Science**, v. 149, n. 2, p. 115 – 123, 1999.

SAATH, R. **Qualidade do café natural e despulpado em diferentes condições de secagem e tempos de armazenamento** (2010) 246 f. (nível Doutorado). Ciências Agrônômicas da UNESP – Botucatu. 2010.

SCAA - Specialty Coffee Association of America. **SCAA Protocols: Cupping Specialty Coffee**. January 23, 2013. (Acesso 3 Março 2013) Disponível em: <http://www.scaa.org/>.

SCHOLZ, M.; et al. Características físico-químicas de grãos verdes e torrados de cultivares de café (*Coffea arabica* L.) do IAPAR. **Coffee Science**, v. 6, n. 3, p. 245–255, 2011.

SCHOLZ, M.; et al. Sensory attributes and physico-chemical characteristics of the coffee beverage from the IAPAR cultivars. **Coffee Science**, v. 8 n. 1, p. 6-16, 2013

SHLONSKY, A.; KLATSKY, A.; ARMSTRONG, M. Traits of Persons Who Drink Decaffeinated Coffee. **Annals of Epidemiology**, v. 13, n. 4, p. 273–279, 2003.

SILVA, R.; et al. Optimized Descriptive Profile: A rapid methodology for sensory description. **Food Quality and Preference**, v. 24, n. 1, p. 190–200, 2012.

SILVAROLLA, M.; MAZZAFERA, P.; FAZUOLI, L. Plant biochemistry: A naturally decaffeinated arabica coffee. **Nature**, v. 429, n. 6994, p. 826–826, 2004.

SILWAR, R.; LULLMANN, C. **The determination of mono- and disaccharides in green Arabica and Robusta coffees using high performance liquid chromatography**. Café, cacao, thé. **Anais...** In: DEUTSCHER LEBENSMITTELCHEMIKERTAG. ORSTOM, 1988

SPEER, K.; KOLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, p. 201 – 216, 2006.

SOLÍS, L.; HERRERA, C. Desarrollo de un método de análisis para la cuantificación de ácidos Clorogénicos en café. **Agronomía Costarricense**, v. 29, n. 2, p. 99-107, 2005.

SOMOGY, M. Notes on sugar determination. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v.195, n. 1, p.19 - 23, 1952.

SPILLER, M. The chemical components of coffee. Gene A. Spiller, ed. **Caffeine**. CRC Press vol. 6, p. 97-161. 1998

SPIRO, M.; PAGE, C. The kinetics of mechanism of caffeine infusion from coffee: Hydrodynamic aspects. **Journal of the Science of Food Agriculture**, v. 35, n. 8, p. 925-930, 1984

STONE, H.; SIDEL, J. Descriptive Analysis. In: STONE, H.; SIDEL, J. L. (Eds.). **Sensory Evaluation Practices (Third Edition)**. Food Science and Technology. San Diego: Academic Press, 2004. p. 201–245.

SWDCC. **SWISS WATER Decaffeinated Coffee Company** Inc. (Acesso 1 Julho 2014). Disponível em: <http://www.swisswater.com/>.

SUNARHARUM, W.; WILLIAMS, D.; SMYTH, H. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**, v. 62, p. 315–325, 2014.

TEIXEIRA, L. **Quantificação da cafeína e seleção precoce para produção em *Coffea arabica* L.** (2011). 86 f. (Nível Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2011

TEIXEIRA, L. Análise sensorial na indústria de alimentos. Revista **Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora**, v.64, n.366, p.12-21, 2009.

THALER, H. The chemistry of coffee extraction in relation to polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 13–22, 1979.

TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L. Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. **Química nova**, v. 29, n. 5, p. 965, 2006.

TRUGO, L.; MACRAE, R. Chlorogenic acid composition of instant coffees. **Analyst**, v. 109, n. 3, p. 263–266, 1984.

VAN, D. **A process for removing chlorogenic acid compounds and caffeine from coffee, and roasted coffee obtainable by this process.** [s.l.] Google Patents, 1988.

VIGNOLI, J. **Efeito da matéria-prima e do processamento nos compostos bioativos e na atividade antioxidante do café** (2009). 132 f. (Nível doutorado). Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina. 2009.

VILLELA, T. **Qualidade do café despulpado, desmucilado, descascado e natural, durante o processo de secagem.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2002.

VREE, P.; YERANSIA, J. Determination of soluble solids in roasted coffee. **Journal. Assoc. Anal. Chem.** V. 56, p. 1126-1129. 1973

WALDHAUSER, S.; BAUMANN, T.; Compartmentation of caffeine and related purine alkaloids depends exclusively on the physical chemistry of their vacuolar complex formation with chlorogenic acids, **Phytochemistry**, v. 42, n. 4, p. 985-996, 1996.

ZELLER, B.; SALEEB, F. Decaffeination of non-aqueous solvents using caffeic acid. In: **Proceedings of the 18th ASIC Colloquium** (Helsinki), pp. 168±72. ASIC, Paris, France. 1999.

9. APENDICES

Apêndice 1. Classificação do café beneficiado grão cru em função do defeito/tipo (ABIC, 2013)

Defeitos	Tipo	Pontos	Defeitos	Tipo	Pontos
4	2	+100	46	5	50
4	2 - 05	+ 95	49	5 - 05	55
5	2 - 10	+ 90	53	5 - 10	60
6	2 - 15	+ 85	57	5 - 15	65
7	2 - 20	+ 80	61	5 - 20	70
8	2 - 25	+ 75	64	5 - 25	75
9	2 - 30	+ 70	68	5 - 30	80
10	2 - 35	+ 65	71	5 - 35	85
11	2 - 40	+ 60	75	5 - 40	90
11	2 - 45	+ 55	79	5 - 45	95
12	3	+ 50	86	6	100
13	3 - 05	+ 45	91	6 - 05	105
15	3 - 10	+ 40	100	6 - 10	110
17	3 - 15	+ 35	108	6 - 15	115
18	3 - 20	+ 30	115	6 - 20	120
19	3 - 25	+ 25	123	6 - 25	125
20	3 - 30	+ 20	130	6 - 30	130
22	3 - 35	+ 15	138	6 - 35	135
23	3 - 40	+ 10	145	6 - 40	140
25	3 - 45	+ 05	153	6 - 45	145
26	4	Base	160	7	150
28	4 - 05	05	180	7 - 05	155
30	4 - 10	10	200	7 - 10	160
32	4 - 15	15	220	7 - 15	165
34	4 - 20	20	240	7 - 20	170
36	4 - 25	25	260	7 - 25	175
38	4 - 30	30	280	7 - 30	180
40	4 - 35	35	300	7 - 35	185
42	4 - 40	40	320	7 - 40	190
44	4 - 45	45	340	7 - 45	195
			360	8	200
			> 360	Fora de Tipo	

Apêndice 2. Termo de Consentimento Livre Esclarecido



Termo de consentimento livre e esclarecido – TCLE (Conselho Nacional de Saúde, Resolução 466/2012)

Você está sendo convidado a participar como voluntário do projeto de pesquisa "Efeito do processo de descafeinação de café Arábica em meio aquoso auxiliado por ultrassom sobre a composição química e o perfil sensorial" sob responsabilidade de Carolina Pérez Henao. O estudo será realizado através de análise sensorial de café para o estudo do perfil sensorial. A pesquisa oferecerá risco mínimo à sua saúde, pois os produtos a serem experimentados, que são de consumo comum, serão fabricados sob rígidos controles de higiene. Você poderá consultar a pesquisadora responsável em qualquer época, pessoalmente ou pelo telefone da instituição, para esclarecimento de qualquer dúvida. Você está livre para, a qualquer momento, deixar de participar da pesquisa. Todas as informações por você fornecidas e os resultados obtidos serão mantidos em sigilo, e os resultados somente serão utilizados para divulgação em reuniões e revistas científicas. Você será informado de todos os resultados obtidos, independentemente do fato destes poderem mudar seu consentimento em participar da pesquisa. Você não terá quaisquer benefícios ou direitos financeiros sobre os eventuais resultados decorrentes da pesquisa. No caso de eventual problema de saúde (efeito adverso) decorrente de sua participação nos testes sensoriais, você será encaminhado à Seção Técnica de Saúde (UNAMOS), situado à Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jardim Nazareth – São José do Rio Preto/SP – Telefones (17) 3221.2415 – 3221.2416 – 3221.2485. Este estudo é importante porque seus resultados fornecerão informações sobre as características sensoriais de café descafeinado realizado sob métodos ecológicos.

Diante das explicações, se você concorda em participar deste projeto, por favor, coloque sua assinatura a seguir e forneça os dados solicitados.

Nome: _____ R.G. _____

Endereço: _____ Fone: _____

São José do Rio Preto, _____ de _____ de 2014

Usuário ou responsável legal

Pesquisador responsável

OBS.: Termo apresenta duas vias, uma destinada ao usuário ou seu representante e a outra ao pesquisador.

Nome: Carolina Pérez Henao	Cargo/Função: Mestranda
Instituição: Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos/IBILCE/UNESP	
Endereço: Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jd. Nazareth – São José do Rio Preto/SP	
Projeto submetido ao Comitê de Ética em Pesquisa do IBILCE/UNESP	
São José do Rio Preto – fone 17-3221.2456 / 3221.2317	

Apêndice 3. Vocabulário para descrever os sabores e aromas da bebida do café: definições (SCAA, 2013).

AROMAS

Animal

Este odor lembra um pouco os dos animais. Não é uma fragrância como o almíscar, mas um cheiro como o de pêlo molhado, suor, couro, peles ou urina. O termo não indica atributos necessariamente negativos, mas, em geral, intensidades muito fortes.

Cinza

Cheiro semelhante aos dos cinzeiros, dos dedos dos fumantes, ou dos que se adquire quando se limpa uma lareira. Não é um atributo negativo. Os provadores costumam usar o termo para indicar o grau de torra do café.

Queimado/Defumado

Este odor e o sabor correspondente são semelhantes aos dos alimentos queimados. O odor lembra o da fumaça de madeira. Os termos são usados com frequência para indicar o grau de torra que os provadores identificam nos cafés muito torrados ou torrados no forno.

Químico/Medicinal

Lembra o cheiro das substâncias químicas, dos remédios e dos hospitais. Os termos se referem a odores como os dos cafés afetados pelo sabor Rio ou por resíduos químicos, ou dos cafés altamente aromáticos que exalam grandes quantidades de substâncias voláteis.

Chocolate

Evoca o aroma e o sabor do cacau em pó e do chocolate (inclusive do chocolate amargo e do chocolate de leite). É um aroma às vezes descrito como doce.

Caramelo

O termo se refere ao cheiro e sabor obtidos quando se carameliza açúcar, sem queimá-lo. Aconselha-se recomendar aos provadores que não usem o termo para indicar cheiro ou sabor de queimado.

Cereais/Malte/Pão Torrado

Estes termos indicam aromas característicos dos cereais, malte e pão torrado. Incluem aromas e sabores de grãos crus ou torrados (entre os quais do milho, cevada ou trigo torrados) e de extrato de malte, e aromas e sabores como os do pão que se acaba de assar ou torrar. O denominador comum é um cheiro de cereais. Os termos foram reunidos num único grupo porque os provadores os usam de forma intercambiável.

Terra

Odor característico de terra fresca, solo molhado ou humo. Às vezes associado com o cheiro de musgo, evoca também o sabor de batata crua, considerado indesejável no café.

Floral

Semelhante à fragrância das flores. É associado com o aroma delicado de diferentes tipos de flores, entre as quais a madressilva, o jasmim, o dente-de-leão e a flor da urtiga. É detectado principalmente quando se nota um odor intenso de frutas ou ervas, mas sua própria intensidade raramente é forte.

Frutas/Cítrico

Estes aromas recordam os odores e sabores das frutas e são marcadamente semelhantes aos aromas naturais de frutas como amoras e framboesas. Há uma correlação entre o alto grau de acidez que se percebe em alguns cafés e a acidez das frutas cítricas. Aconselha-se recomendar aos provadores que não usem estes termos para descrever aromas como os das frutas verdes ou excessivamente maduras.

Gramma/Folhagem/Ervas

Os aromas cobertos por estes três termos lembram gramados recém-cortados e relvados viçosos, ou então ervas, folhagem verde, vagens ou frutas ainda verdes.

Nozes

Este aroma evoca o odor e sabor de nozes, avelãs, amêndoas ou castanhas frescas (ou seja, não-rançosas). É diferente do odor e sabor de amêndoas amargas.

Rançoso/Podre

Os dois termos combinados nesta descrição referem-se a odores que lembram a deterioração e a oxidação de diversos produtos. Ranço é o principal indicador da oxidação de gorduras e diz respeito principalmente a nozes, avelãs, amêndoas e/ou castanhas rançosas. Podridão indica a deterioração de

vegetais ou produtos não- oleaginosos. Aconselha-se recomendar aos provadores que não usem estes termos para descrever cafés que exalam cheiros fortes, mas sem dar sinais de decomposição.

Borracha

Este termo se aplica a odores como os que vêm de pneus aquecidos, elásticos e rolhas de borracha. O atributo descrito não é considerado negativo, mas é intenso e altamente detectável em alguns cafés.

Especiarias

Aroma típico de especiarias como o cravo e a canela. Aconselha-se recomendar aos provadores que não usem o termo para descrever aromas semelhantes aos dos condimentos usados em pratos salgados, como a pimenta, o orégano, o cominho e outros.

Tabaco

Evoca o odor e o sabor do tabaco ou do fumo de corda. O termo, porém, não deve ser utilizado com referência a tabaco queimado.

Vinho

Termo utilizado para descrever a combinação do cheiro, gosto e sensação na boca quando se toma vinho. Trata-se de um atributo freqüentemente associado com acidez ou sabor/odor de frutas. Aconselha-se recomendar aos provadores que não usem o termo quando o sabor é azedo ou de fermentação.

Madeira

Este aroma lembra madeira seca, barris de carvalho, árvores mortas ou papelão.

GOSTOS

Ácido

Um sabor primário, resultante da solução de um ácido orgânico. Sua pungência desejável e agradável é particularmente acentuada em cafés de certas origens e contrasta com o azedume causado por excesso de fermentação.

Amargo

Sabor primário, resultante da solução de cafeína, quinino e certos alcalóides. Este gosto, que até certo ponto se considera desejável, é afetado pelo grau de torra e pelo método de preparo da bebida.

Doce

Sabor primário, característico de soluções de sacarose ou frutose comumente cobertas pelos termos que descrevem aromas do tipo Frutas, Chocolate e Caramelo. Costuma-se usar o termo para descrever cafés sem deterioração de sabor.

Salgado

Sabor primário da solução de cloreto de sódio e outros sais.

Azedo

Sabor excessivamente pungente, acre e desagradável (como o do vinagre ou do ácido acético), às vezes associado com o cheiro do café fermentado. Aconselha-se recomendar aos provadores que não confundam este sabor com o sabor ácido, em geral considerado agravável e desejável no café.

SENSAÇÃO NA BOCA

Corpo

Usa-se este termo com referência às propriedades físicas da bebida quando esta, ao contrário de uma bebida rala, é encorpada, produzindo uma sensação agradável na boca.

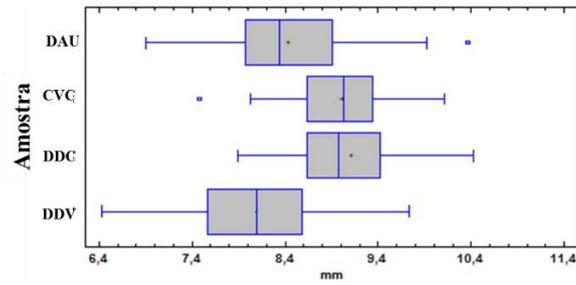
Adstringência

Caracteriza-se por certa secura na boca após tomar-se a bebida, que é considerada indesejável no café.

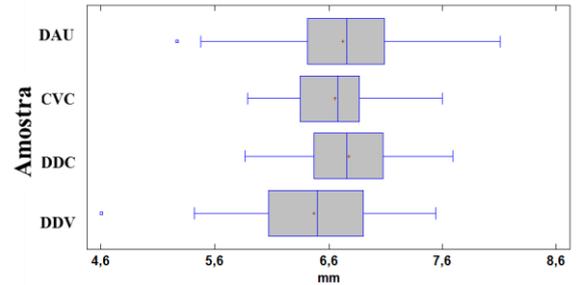
Apêndice 4. Caracterização física do café matéria prima realizada pela empresa COCAM

Defeitos	Número de grãos	Características	Porcentagem (%)
Preto	6	Grão Aproveitável	88%
Ardido	6	Defeitos	12%
Verde	12	Umidade	11,5
Quebrados	42	Classificação	
Brocados	6	Classificação Tipo	5/6
Total	72	Classificação Bebida	Dura

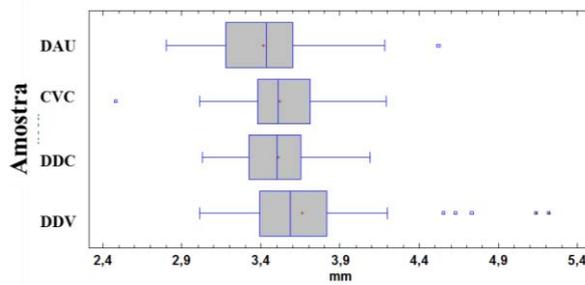
Apêndice 5a. Diagramas de Box-plot dos parâmetros físicos em café matéria prima e café descafeinado das amostras da procedência COCAM.



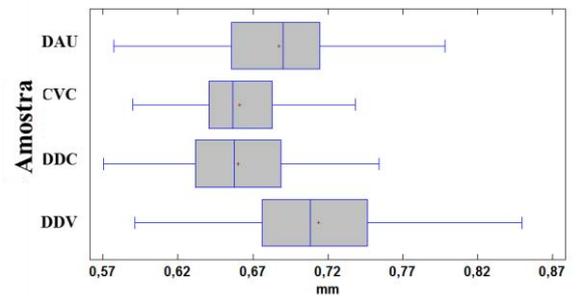
Comprimento (mm)



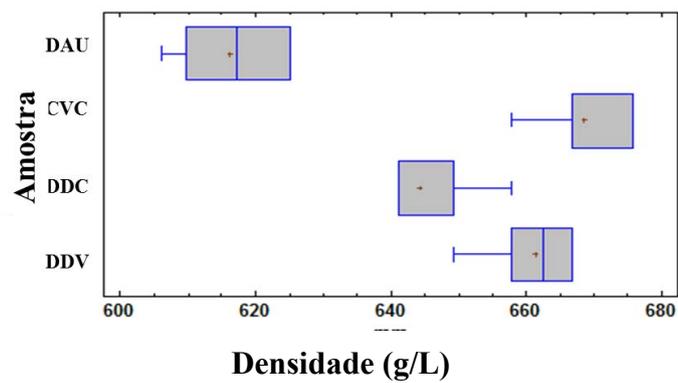
Largura (mm)



Espessura (mm)

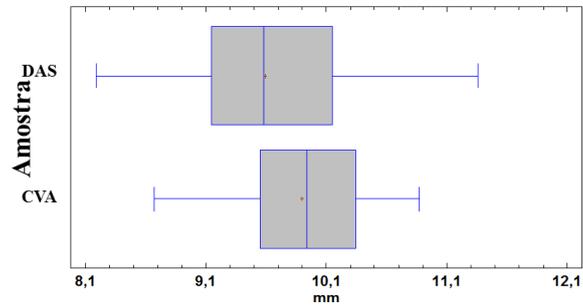


Esfericidade

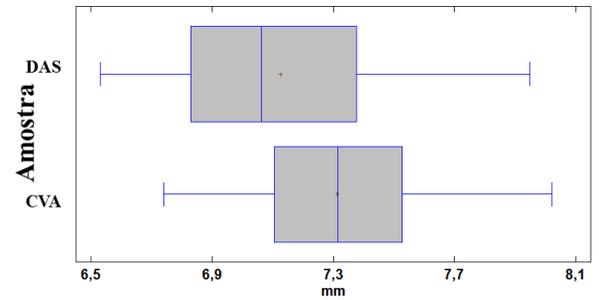


Densidade (g/L)

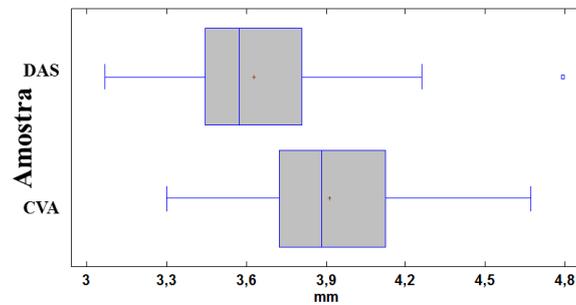
Apêndice 5b. Diagramas de Box-plot dos parâmetros físicos em café matéria prima e café descafeinado das amostras da procedência ASTRO CAFÉ.



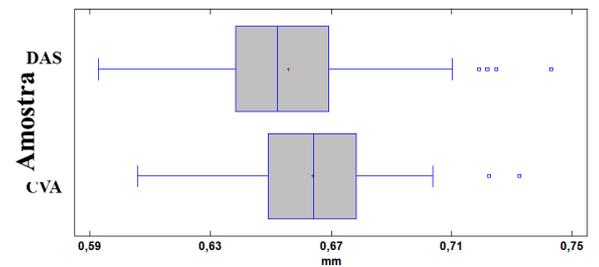
Comprimento (mm)



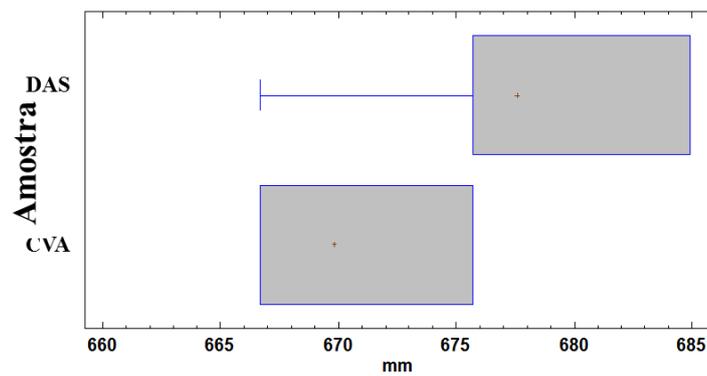
Largura (mm)



Espessura (mm)



Esfericidade



Densidade (g/L)

Apêndice 6. Imagem das amostras de café matéria prima de procedência COCAM e ASTRO CAFÉ e as respectivas amostras de café descafeinado.



Café matéria prima procedência COCAM



Café descafeinado procedência COCAM



Café matéria prima procedência ASTRO CAFÉ



Café descafeinado procedência COCAM com secagem sob vácuo.

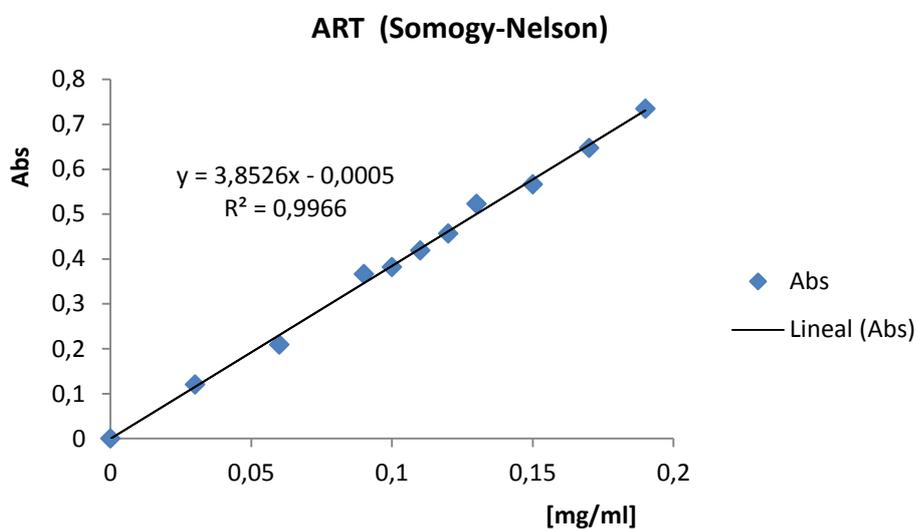


Café descafeinado procedência ASTRO CAFÉ



Café descafeinado com água e auxílio de ultrassom

Apêndice 7. Curva de calibração e valores da absorbância a 540 nm obtidas de amostras contendo diferentes concentrações de glicose para confecção da curva de calibração pelo método Somogy (1952) e Nelson (1944).



glucose [μmol]	Abs
0	0
0,1665	0,12975
0,330	0,23
0,4995	0,3665
0,555	0,382
0,6105	0,412
0,666	0,4325
0,7215	0,5
0,8325	0,558
0,9936	0,6215
1,0546	0,694

Apêndice 8. Valores médios L*, a*, e b* dos equipamentos comerciais Vision, Minolta e HunterLab frente aos discos de Agron-RCCS e sua cor representativa (MONTEIRO, 2011).

Disk	MV polarizing				MV non polarizing				HunterLab specular included				HunterLab specular excluded				Minolta D65				Actual Color
	L*	a*	b*	color repr.	L*	a*	b*	color repr.	L*	a*	b*	color repr.	L*	a*	b*	color repr.	L*	a*	b*	color repr.	
95	27.9 ± 0.45 C a	14.2 ± 0.64 A c	24.0 ± 0.56 A a		57.3 ± 4.94 A a	4.32 ± 1.31 D a	7.87 ± 0.96 D a		39.0 ± 0.01 B a	10.2 ± 0.01 B C a	14.3 ± 0.02 C a		35.0 ± 0.03 B a	11.2 ± 0.04 B a	18.1 ± 0.02 B a		38.2 ± 0.05 B a	9.09 ± 0.09 C a	18.6 ± 0.07 B a		
85	24.3 ± 0.65 C b	17.0 ± 0.71 A a	24.0 ± 0.41 A a		55.7 ± 7.30 A a	4.64 ± 1.85 D a	5.66 ± 1.08 D b		37.4 ± 0.01 B b	10.3 ± 0.07 B C b	13.3 ± 0.00 C b		31.8 ± 0.03 B C b	12.1 ± 0.07 B b	18.5 ± 0.05 B b		36.2 ± 0.09 B b	9.57 ± 0.13 C b	18.0 ± 0.05 B b		
75	22.1 ± 0.76 C c	15.5 ± 1.13 A b	19.9 ± 1.20 A b		54.6 ± 4.81 A a	3.84 ± 1.01 D a b	4.55 ± 0.31 D c		36.1 ± 0.01 B c	9.49 ± 0.01 B C c	11.3 ± 0.02 C c		31.0 ± 0.02 B c	11.0 ± 0.05 B c	15.2 ± 0.03 B c		34.9 ± 0.02 B c	8.82 ± 0.09 C c	15.4 ± 0.06 B c		
65	17.3 ± 0.67 C d	14.6 ± 0.64 A b c	15.5 ± 0.21 A c		53.2 ± 5.62 A a	2.41 ± 0.74 D b c	2.76 ± 0.16 E d		34.0 ± 0.01 B d	8.20 ± 0.01 C d	9.11 ± 0.00 D d		28.8 ± 0.02 B d	9.68 ± 0.03 B d	12.3 ± 0.04 C d		32.6 ± 0.01 B d	7.94 ± 0.05 C d	12.7 ± 0.03 B d		
55	13.5 ± 0.31 D e	8.71 ± 0.06 A d	6.97 ± 0.16 C d		49.7 ± 3.23 A a	2.09 ± 0.24 D c	1.33 ± 0.22 E e		32.1 ± 0.05 B e	7.06 ± 0.03 C e	6.25 ± 0.06 D e		28.1 ± 0.08 C e	7.92 ± 0.05 B e	7.94 ± 0.09 B e		31.0 ± 0.26 B C e	7.11 ± 0.19 C e	9.07 ± 0.23 A e		
45	6.19 ± 0.13 C f	2.89 ± 0.28 C e	1.75 ± 0.29 D e		50.2 ± 7.23 A a	0.83 ± 0.18 D c d	-0.5 ± 0.47 E f		29.9 ± 0.02 B f	5.31 ± 0.02 B f	3.65 ± 0.01 C f		23.3 ± 0.15 B f	6.64 ± 0.05 A f	5.33 ± 0.06 B f		27.9 ± 0.04 B f	5.2 ± 0.03 B f	6.55 ± 0.03 A f		
35	4.74 ± 0.37 C g	-1.2 ± 0.13 D f	-1.5 ± 0.24 D f		49.3 ± 6.51 A a	0.30 ± 0.23 C d	-1.4 ± 0.53 D f		28.5 ± 0.03 B g	3.37 ± 5.43 B g	1.64 ± 0.02 C g		21.1 ± 0.06 B g	4.20 ± 0.01 A g	2.79 ± 5.43 B g		26.1 ± 0.08 B g	3.2 ± 0.09 B g	4.2 ± 0.03 A g		
25	3.18 ± 0.39 C h	-2.5 ± 0.06 D g	-1.4 ± 0.03 D f		49.1 ± 6.28 A a	-0.1 ± 0.18 C d	-1.5 ± 0.46 D f		27.5 ± 0.02 B h	2.46 ± 0.04 A h	1.13 ± 0.02 C h		20.5 ± 0.14 B h	2.94 ± 0.05 A h	2.09 ± 0.02 B h		25.1 ± 0.14 B h	2.42 ± 0.01 A h	3.50 ± 0.02 A h		
Std red plate	48.6 ± 0.02	49 ± 0.01	25.7 ± 0.01		48.6 ± 0.02	49 ± 0.01	25.7 ± 0.01		49.2 ± 0.05	48.6 ± 0.07	24.3 ± 0.03		48.9 ± 0.04	48.6 ± 0.06	25.2 ± 0.07		50.7 ± 0.09	53.7 ± 0.21	31.3 ± 0.21		

Apêndice 9. Coeficiente de correlação de Pearson (Valor-P 0,05) entre as variáveis sensoriais e químicas para as amostras de café matéria prima e descafeinado

	5-CQA	4-CQA	3-CQA	Açúcar Redutor	Açúcar Não Redutor	Açúcar Total	Lipídios	pH	Brix	Fragrância /Aroma	Xicara Limpa	Doçura	Sabor	Acidez	Corpo	Avaliação Global
Cafeína	0,86 0,03	-0,72 0,11	-0,74 0,09	-0,71 0,11	0,69 0,13	0,65 0,16	0,87 0,02	0,64 0,17	0,94 0,01	0,15 0,78	0,39 0,44	-0,04 0,94	0,08 0,88	-0,26 0,62	0,20 0,71	0,02 0,98
5-CQA		-0,50 0,31	-0,50 0,31	-0,51 0,30	0,65 0,17	0,63 0,18	0,73 0,10	0,40 0,43	0,95 0,00	-0,08 0,89	0,19 0,72	-0,37 0,47	-0,01 0,98	-0,03 0,96	0,50 0,31	0,00 1,00
4-CQA	-0,50 0,31		0,97 0,00	0,97 0,00	-0,76 0,08	-0,70 0,12	-0,93 0,01	-0,43 0,39	-0,51 0,31	-0,32 0,53	-0,43 0,40	-0,39 0,45	-0,43 0,39	-0,11 0,83	0,47 0,34	-0,38 0,46
3-CQA	-0,50 0,31	0,97 0,00		0,94 0,01	-0,78 0,07	-0,73 0,10	-0,96 0,00	-0,49 0,33	-0,51 0,31	-0,48 0,34	-0,42 0,41	-0,45 0,37	-0,38 0,46	0,04 0,95	0,47 0,35	-0,37 0,48
Açúcar Redutor	-0,51 0,30	0,97 0,00	0,94 0,01		-0,63 0,18	-0,55 0,25	-0,90 0,01	-0,26 0,63	-0,52 0,29	-0,16 0,76	-0,22 0,68	-0,22 0,68	-0,23 0,66	-0,01 0,99	0,46 0,36	-0,18 0,73
Açúcar Não Redutor	0,65 0,17	-0,76 0,08	-0,78 0,07	-0,63 0,18		1,00 0,00	0,85 0,03	0,71 0,12	0,56 0,25	0,58 0,22	0,71 0,11	0,44 0,39	0,67 0,14	0,34 0,51	-0,09 0,87	0,71 0,11
Açúcar Total	0,63 0,18	-0,70 0,12	-0,73 0,10	-0,55 0,25	1,00 0,00		0,81 0,05	0,73 0,10	0,54 0,27	0,61 0,20	0,74 0,10	0,44 0,38	0,69 0,13	0,36 0,48	-0,04 0,94	0,74 0,09
Lipídios	0,73 0,10	-0,93 0,01	-0,96 0,00	-0,90 0,01	0,85 0,03	0,81 0,05		0,54 0,27	0,71 0,11	0,38 0,46	0,41 0,42	0,25 0,64	0,31 0,55	-0,02 0,97	-0,19 0,71	0,32 0,54
pH	0,40 0,43	-0,43 0,39	-0,49 0,33	-0,26 0,63	0,71 0,12	0,73 0,10	0,54 0,27		0,52 0,29	0,62 0,19	0,90 0,02	0,51 0,31	0,58 0,23	-0,03 0,95	0,10 0,86	0,50 0,31
Brix	0,95 0,00	-0,51 0,31	-0,51 0,31	-0,52 0,29	0,56 0,25	0,54 0,27	0,71 0,11	0,52 0,29		-0,09 0,86	0,25 0,64	-0,34 0,51	-0,07 0,89	-0,22 0,67	0,94 0,03	-0,13 0,80
Fragrância /Aroma	-0,08 0,89	-0,32 0,53	-0,48 0,34	-0,16 0,76	0,58 0,22	0,61 0,20	0,38 0,46	0,62 0,19	-0,09 0,86		0,60 0,20	0,86 0,03	0,56 0,24	-0,01 0,98	-0,40 0,43	0,67 0,14
Xicara Limpa	0,19 0,72	-0,43 0,40	-0,42 0,41	-0,22 0,68	0,71 0,11	0,74 0,10	0,41 0,42	0,90 0,02	0,25 0,64	0,60 0,20		0,67 0,15	0,87 0,02	0,37 0,48	-0,10 0,85	0,77 0,07
Doçura	-0,37 0,47	-0,39 0,45	-0,45 0,37	-0,22 0,68	0,44 0,39	0,44 0,38	0,25 0,64	0,51 0,31	-0,34 0,51	0,86 0,03	0,67 0,15		0,74 0,09	0,19 0,72	-0,71 0,11	0,74 0,09
Sabor	-0,01 0,98	-0,43 0,39	-0,38 0,46	-0,23 0,66	0,67 0,14	0,69 0,13	0,31 0,55	0,58 0,23	-0,07 0,89	0,56 0,24	0,87 0,02	0,74 0,09		0,71 0,11	-0,36 0,48	0,96 0,00
Acidez	-0,03 0,96	-0,11 0,83	0,04 0,95	-0,01 0,99	0,34 0,51	0,36 0,48	-0,02 0,97	-0,03 0,95	-0,22 0,67	-0,01 0,98	0,37 0,48	0,19 0,72	0,71 0,11		-0,12 0,82	0,72 0,11
Corpo	0,50 0,31	0,47 0,34	0,47 0,35	0,46 0,36	-0,09 0,87	-0,04 0,94	-0,19 0,71	0,10 0,86	0,94 0,03	-0,40 0,43	-0,10 0,85	-0,71 0,11	-0,36 0,48	-0,12 0,82		-0,35 0,50

CAROLINA PÉREZ HENAO

Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade de Caldas - Colômbia (2003), Especialização em desenvolvimento agroindustrial pela Universidade de Caldas-Colômbia (2006) e Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos nível Mestrado, área de concentração em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- Brasil (2015), desenvolvendo a pesquisa sobre a avaliação do efeito da descafeinação em meio aquoso auxiliado por ultrassom sobre a composição química e perfil sensorial para café arábica; sob orientação do Prof. Dr. Roger Darros Barbosa. Atuo em indústria torrefatora de café, na qual desenvolveu trabalhos relacionados com a produção de café torrado e moído e extratos de café, controle de qualidade em produção e compras de matérias primas, formação e implantação de equipe para análise sensorial, Boas Práticas de Fabricação, Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle e ISSO 9001:2000 (Auditora líder em sistemas de gestão de qualidade). Experiência em desenvolvimento de projetos e pesquisa, trabalhou no Centro Nacional de Pesquisa para Café com projetos relacionados com a caracterização da qualidade e composição química do café de diversas regiões e países; estudo da denominação de origem do café da Colômbia. DOP; análises sensoriais do café e sua relação com qualidade e composição química; desenvolvimento e implantação de estudos usando a metodologia de Análise de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS) para a predição de compostos químicos em café relacionados com qualidade, identificação de adulterações no Café da Colômbia, implementação do sistema de rastreabilidade e certificação da origem.