

## AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE CULTIVARES MODERNAS DE CAFÉS<sup>1</sup>

Eloísa Muglio Campana<sup>2</sup>; Cíntia Sorane Good Kitzberger<sup>3</sup>; Maria Brígida dos Santos Scholz<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Trabalho sob o apoio do IAPAR – Instituto Agronômico do Paraná.

<sup>2</sup> Discente Farmácia, Centro Universitário Filadélfia -Unifil e Instituto Agronômico do Paraná, Londrina-PR, lolo\_campana@hotmail.com

<sup>3</sup> Assistente em Ciência e Tecnologia, Dra., Instituto Agronômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR. cintiasorane@yahoo.com.br

<sup>4</sup> Pesquisadora, Ph.D., Instituto Agronômico do Paraná, IAPAR, Londrina – PR. mbscholz@iapar.br.

**RESUMO:** Aspectos ligados à saúde incentivam o consumo do café destacando se aqueles relacionados com a ação antioxidante. Diferenças entre cafés estão relacionadas com a variabilidade genética e fatores agronômicos e ambientais. O objetivo do trabalho foi avaliar a composição química e atividade antioxidante (AA) de grãos de cultivares modernas colhidos em três safras. As cultivares modernas (IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106 e IPR107) foram colhidas em Mandaguari na safra de 2010 e 2011 e Londrina na safra de 2010. Os cafés em estágio cereja foram secos ao sol e padronizados em peneira 16 e foram eliminados os defeitos. A torra foi realizada de 8 a 11 minutos, temperatura média de 210°C e foram moídas em granulometria média. Cafeína, ácidos clorogênicos, caveol e cafestol foram determinados nos grãos de cafés verdes por CLAE. No café torrado determinou-se melanoidinas e AA pelos métodos: capacidade doadora de íons hidrogênio ao radical ABTS, DPPH e compostos fenólicos por Folin Ciocalteu e a cor do café pelo método CIELab. Análise de componentes principais separaram as cultivares de acordo com o local de plantio, considerando a sua composição química e AA. A análise de agrupamento hierárquico indicou a formação de três grupos (G1, G2 e G3). O G1, formado por IPR97, IPR107 de Londrina 2010 e IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106, IPR107 de Mandaguari safra 2011, apresentou maiores teores de cafeína, ácidos clorogênicos e cafestol e, conseqüentemente, maior AA por ABTS, compostos fenólicos e melanoidinas. O G2 foi formado por IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106 e IPR107 de Mandaguari 2010 e IPR100 de Londrina safra 2010, apresentaram maiores teores de diterpenos e caveol, e maior AA por DPPH. O G3, formado pelas cultivares IPR102, IPR104, IPR105 e IPR106, cultivadas em Londrina 2010, apresentou coloração mais clara, valores mais baixos de todos os compostos avaliados e menor AA. Observou-se os compostos cafeína, cafestol, ácidos clorogênicos e capacidade antioxidante promoveram a separação das cultivares de Londrina 2010 e de Mandaguari 2011. Notou-se ainda que tanto o ambiente de cultivo como a origem genética tem grande efeito na composição e na AA. A separação entre locais foi mais evidente que a separação entre as cultivares, sugerindo importante efeito do local na composição e AA das cultivares e a estreita base genética entre as mesmas.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Coffea arabica*; café; cafestol; ABTS; melanoidinas.

## EVALUATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF MODERN COFFEE CULTIVARS

**ABSTRACT:** Health-related aspects encourage coffee consumption highlighting the antioxidant action. Differences among coffees are associated to genetic traits, and agronomic and environmental factors. The objective of this study was to evaluate the chemical composition and antioxidant activity (AA) of modern cultivars collected in three harvests. Modern cultivars (IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106 and IPR107) were collected in Mandaguari (2010 and 2011) and Londrina 2010. Ripe non-defective beans were sun dried, standardized to sieve 16 and roasted (8 to 11 min, 200 to 210 °C) and grinded an average particle size. Caffeine, chlorogenic acids, kahweol and cafestol were determined in green coffees by HPLC. In roasted coffee melanoidins and AA were determined using the following methods: donor capacity of hydrogen ions to the radical ABTS, DPPH and phenolic compounds by Folin Ciocalteu. Coffee color was evaluated by CIELab method. Principal component analysis separated the cultivars according to local cultivation, chemical composition and AA. Hierarchical Cluster analysis indicated the formation of three groups (G1, G2 and G3). G1 formed by IPR97, IPR107 from Londrina 2010 and IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106, IPR107 from Mandaguari 2011 had higher caffeine content, chlorogenic acid and cafestol and, hence higher AA determined by ABTS, compounds phenolic and melanoidins. The G2 was formed by IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106 and IPR107 from Mandaguari 2010 and IPR100 from Londrina 2010 had higher content of diterpenes and kahweol, and the highest AA determined by DPPH. The G3 formed by the varieties IPR102, IPR104, IPR105 and IPR106, grown in Londrina 2010 had less brown color, low values of all compounds evaluated and the smallest AA. The compounds caffeine, cafestol, chlorogenic acids and AA promoted the separation of cultivars coming from Londrina 2010 and Mandaguari 2011. It was noted also that both the growth environment such as genetic origin has great effect on the composition and AA of the cultivars. The separation between the locations was more evident that the

separation between the cultivars, suggesting important effect of the location in the composition and AA varieties and the narrow genetic base between them.

**KEYWORDS:** *Coffea arabica*; coffee, cafestol, ABTS, melanoidins

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e o segundo maior consumidor de café. O consumo de café está associado aos seus atributos sensoriais e estimulantes, mas atualmente aspectos ligados à saúde têm sido explorados para também incentivar o seu consumo. Para proteger o sistema biológico contra o efeito nocivo de processos ou reações que podem causar oxidação excessiva existem compostos que apresentam atividade antioxidante (AA) e além da capacidade de inibir a degradação oxidativa (Roginski & Lissi, 2005). Vários compostos químicos são conhecidos por inibirem a ação dos radicais livres e podem ser encontrados em vários alimentos, como é o caso do café. A ação antioxidante do café foi demonstrada em estudos recentes (Almeida & Benassi, 2011, Kitzberger et al., 2014) e demonstraram que a atividade antioxidante (AA) no café está correlacionada com a presença de compostos fenólicos (ácido clorogênico) e outros compostos como trigonelina, cafeína e melanoidinas. As propriedades antioxidantes de compostos como cafeína, melanoidinas, cafestol, caveol e ácidos clorogênicos têm sido associadas aos efeitos benéficos do café. Os diterpenos, cafestol e caveol, presentes na fração lipídica do café também apresentam efeitos benéficos, associados principalmente à proteção contra determinadas espécies de câncer, contra substâncias nocivas como as aflatoxinas e apresentam também AA. No entanto, o cafestol pode ser responsável pela elevação de colesterol sanguíneo, dependendo do modo de preparo do café. Além dos diterpenos, compostos presentes no café verde como cafeína, trigonelina, ácidos clorogênicos e outros formados durante o processo de torra (melanoidinas e ácido nicotínico) estão também associados à AA (Rufián-Henares & Morales, 2007, Gómez-Ruiz et al., 2008).

Diferentes métodos são utilizados para medir a atividade antioxidante de alimentos, mas deve-se levar em conta critérios como a quantificação de compostos com reais aplicações antioxidantes, a presença de uma fonte de radical com relevância biológica e um mecanismo químico bem definido (PRIOR et al., 2005). Recentemente, a AA na bebida de café foi estudada por vários métodos, com destaque para o ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolono-6-sulfonato)), DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) e determinação de compostos fenólicos (Vignoli et al., 2012, Kitzberger et al., 2014).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química em café verde e associá-la a capacidade antioxidante de café torrado de cultivares modernas de cafés provenientes de três safras (Mandaguari e Londrina 2010 e Mandaguari 2011).

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparo das amostras

Foram coletados frutos de café no estágio maduro das cultivares modernas (IPR97, IPR100, IPR102, IPR104, IPR105, IPR106 e IPR 107) cultivadas em Mandaguari na safra de 2010 e 2011 e em Londrina na safra de 2010. Os cafés foram secos ao sol, beneficiados e padronizados em peneira 16 (abertura de 6,5 mm) retirando-se todos os defeitos e foram armazenadas em freezer até o momento da análise. Para a determinação da AA na bebida, o café foi torrado de 8 a 11 minutos, a uma temperatura de 200 a 210°C, atingindo a perda de peso em torno de 14%. Após torra, os cafés foram moídos na regulagem média, resultando em partículas com tamanho médio superior a 0,6 mm.

### Determinação da composição química

A cafeína foi determinada pelo método descrito por Scholz et al., (2011). Para determinação dos ácidos clorogênicos empregou-se o método descrito por Alves et al., (2006), usando a coluna Spherisorb ODS (250 x 4,6 mm i.d., 5 µm, - Waters, Milford) e detecção realizada em 325 nm (5-ACQ). A bebida foi preparada misturando cinco gramas de café torrado com 50 mL de água ultrapura por 5 minutos e após a mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo. As melanoidinas foram estimadas através de leituras de absorbância em 420 nm (diluição de 1:4 v/v; µL de extrato por mL de água) (Vignoli et al., 2011). A extração dos compostos lipossolúveis foi realizada conforme método desenvolvido por Dias et al., (2010) com separação em coluna Spherisorb ODS 1 (250 mm x 4,6 mm i.d., 5µm - Waters, Milford), e detecção a 220 e 290 nm, para cafestol e caveol, respectivamente. A soma de diterpenos considerou somente cafestol e caveol.

### Análises da atividade antioxidante

Os extratos foram preparados com 1,5 g de café torrado em 25 mL de água fervente. Após resfriamento a mistura foi filtrada e diluída a 1:4 em água. AA por ABTS foi avaliada conforme descrito por Kitzberger et al., (2014). Para a determinação de DPPH foi empregada a metodologia descrita em Vignoli et al., (2012) em 10 µL do extrato e leitura realizada a 517 nm. Para determinar os compostos fenólicos foi empregada a metodologia descrita em Kitzberger et al. (2014). A cor do café torrado e moído (L\*: luminosidade, a\*: verde ao vermelho e b\*: azul ao amarelo) foi determinada com colorímetro, marca Minolta, modelo CR-410 em duplicatas de leitura (Scholz et al., 2011).

Todas as análises foram realizadas em duplicata. Análise de componentes principais (ACP) e Análise hierárquica de agrupamentos (AHA) foram realizadas no software XLStat versão 2008.4.02 (Addinsoft, 2008).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ambiente exerce grande efeito na composição química do café e as cultivares respondem de modo diferente às condições edafoclimáticas do local de cultivo. No presente estudo foram analisadas cultivares de cafés verdes e torrados de três safras (Mandaguari 2010 e 2011 e Londrina 2010) para verificar a variabilidade em sua composição química (cafeína, ácidos clorogênicos, caveol e cafestol) e relacioná-la com a AA (Tabela 1). O teor de cafeína nas diferentes cultivares variou de 0,85 a 1,53 g 100 g<sup>-1</sup> com o valor médio de 1,22 g 100 g<sup>-1</sup>. Estes valores foram semelhantes aos encontrados por outros autores (em média de 1,0 g 100 g<sup>-1</sup>) em grãos verdes de *C. arabica* (Kitzberger, et al., 2013b; Scholz et al., 2011). O teor de ácidos clorogênicos está associado ao grau de maturação, diminuindo a medida que o fruto amadurece (Farah & Donangelo, 2006). No presente estudo os ácidos clorogênicos apresentaram teor médio de 6,32 g 100 g<sup>-1</sup>, variando de 4,90 a 7,94 g 100 g<sup>-1</sup> (Tabela 1). O valor máximo foi maior que aquele encontrado por Kitzberger et al., (2013b) quando avaliaram cafés de cultivares modernas de café arábica (4,17 a 5,35 g 100 g<sup>-1</sup>), provavelmente devido a diferença genética e intensidade de maturação das cultivares avaliadas. Entre os diterpenos do café, o caveol mostrou maior variabilidade (412,40 a 901,45 mg 100 g<sup>-1</sup>) que o cafestol (166,16 a 551,45 mg 100 g<sup>-1</sup>), mostrando diversidade na participação destes compostos na soma dos diterpenos (Tabela 1). Estes valores são diferentes daqueles encontrados por Kurzrock & Speer (2001), que relataram teores entre 250 a 670 mg 100 g<sup>-1</sup> para cafestol e de 90 a 350 mg 100 g<sup>-1</sup> para caveol. Esta diferença na concentração pode ser atribuída a vários fatores como a origem genética das cultivares em estudo e as condições ambientais que interferem diretamente na composição do café.

Tabela 1. Valores mínimo e máximo, média e desvio padrão (DP) da composição química, cor e atividade antioxidante de cultivares de cafés provenientes de Mandaguari e Londrina safra 2010 e Mandaguari 2011.

Variável	Mínimo	Máximo	Média	DP
Cafeína (g 100g <sup>-1</sup> )	0,85	1,50	1,22	0,18
Ácidos clorogênicos (g 100g <sup>-1</sup> )	4,90	7,94	6,34	0,87
Caveol (mg 100g <sup>-1</sup> )	412,40	901,45	680,26	136,38
Cafestol (mg 100g <sup>-1</sup> )	166,16	551,70	309,06	97,92
Soma Diterpenos (mg 100g <sup>-1</sup> )	697,88	1222,89	989,32	135,50
L*	27,69	32,50	29,43	1,47
a*	9,66	11,20	10,47	0,54
b*	12,21	18,58	14,79	1,95
ABTS	11,09	26,94	18,38	4,40
DPPH	73,74	78,36	76,85	1,13
Melanoidinas	0,28	0,48	0,36	0,04
Compostos fenólicos	3,66	5,10	4,34	0,41

Os valores médios dos compostos nos locais e anos apresentaram grande variabilidade. Pode-se observar que nas cultivares colhidas em Mandaguari 2011 os ácidos clorogênicos foram mais altos (7,39 g 100g<sup>-1</sup>) que naquelas colhidas em Mandaguari 2010 (5,73 g 100g<sup>-1</sup>) e em Londrina 2010 (5,89 g 100g<sup>-1</sup>). Em Londrina as cultivares tiveram também menor concentração de cafeína (Tabela 2). Na safra de Mandaguari 2010 e Londrina de 2010 os valores de cafestol e de caveol foram mais elevados que na safra colhida em Mandaguari 2011 para todas as cultivares. A cor do café torrado foi diferente nas três safras, notando-se que os cafés de Mandaguari foram mais escuros que aqueles vindos de Londrina. A cor mais clara dos cafés de Londrina sugerem menor formação de compostos coloridos, devido provavelmente a menor concentração de compostos formadores de coloração (proteínas e açúcares) (Tabela 2).

Tabela 2. Valores médios de ácidos clorogênicos (A<sub>cg</sub>), cafeína (C<sub>af</sub>), cafestol (C<sub>afs</sub>) e caveol (C<sub>av</sub>) e parâmetros de cor (L\*, a\*, b\*).

	A <sub>cg</sub> (g 100g <sup>-1</sup> )	C <sub>af</sub> (g 100g <sup>-1</sup> )	C <sub>afs</sub> (mg 100g <sup>-1</sup> )	C <sub>av</sub> (mg 100g <sup>-1</sup> )	L*	a*	b*
Mandaguari 2010	5,73	1,33	293,11	742,99	28,33	9,93	13,12
Mandaguari 2011	7,39	1,32	352,32	599,53	29,06	10,83	14,57
Londrina 2010	5,89	1,01	281,74	698,27	30,88	10,65	16,68

### Atividade antioxidante das cultivares

AA pode ser expressa por diferentes métodos dependendo do composto ou radical avaliado. Os valores de ABTS variaram de 11,29 a 26,94 g 100 g<sup>-1</sup> (IPR 104 Mand 10 e IPR 97 Lda 10), respectivamente. Neste caso a AA estaria associada a compostos como cafeína, ácidos clorogênicos e cafestol conforme foi mostrado por Kitzberger et al., (2014). Quando a AA foi avaliada pelo método de DPPH, que segue o princípio semelhante ao ABTS, porém empregando outro substrato (DPPH), a AA apresentou uma faixa estreita de variabilidade de 73,74 a 78,36 % para as cultivares IPR 105 e IPR 106, respectivamente cultivadas em Londrina 2010. Outros compostos com AA importantes são aqueles avaliados pelo método de Folin-Ciocalteu formados durante a torra, os quais podem se associar às melanoidinas e então apresentar AA. As cultivares IPR 102 de Mandaguari 2010 e IPR 97 de Mandaguari 2011 apresentaram, respectivamente, o menor (3,65 g 100 g<sup>-1</sup>) e o maior (5,06 g 100 g<sup>-1</sup>) valor destes compostos.

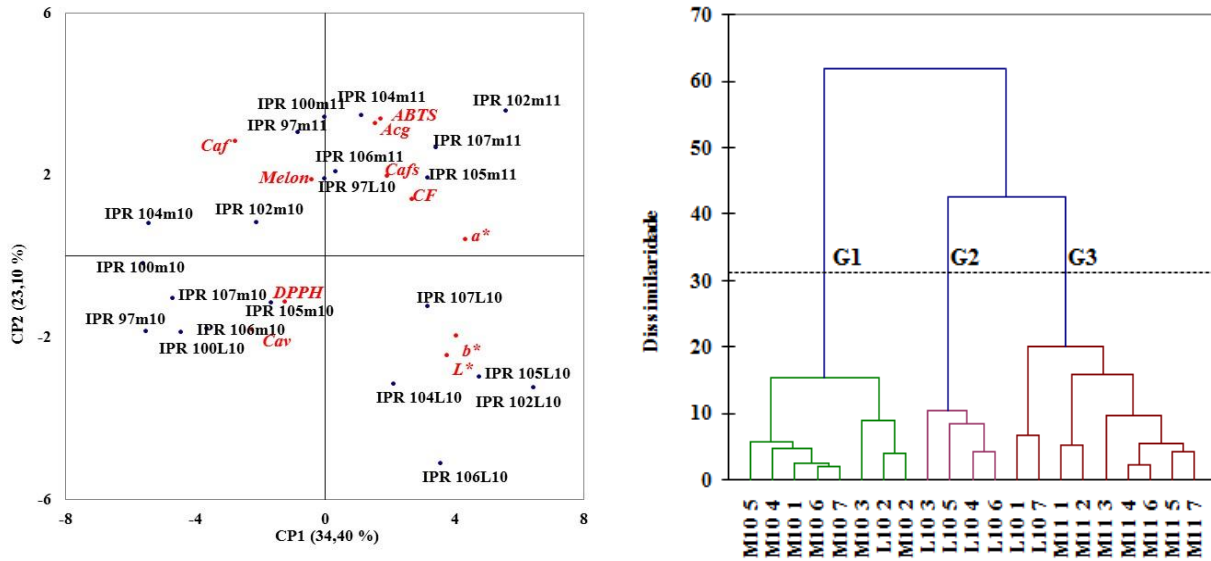
As melanoidinas formadas pela reação de Maillard durante a torra, além de conferir coloração marrom à bebida, também apresentam expressiva AA a qual tem sido associadas à capacidade quelante de metais e desativação de radicais (Daglia et al., 2000; Borrelli et al., 2002; Bekedam et al., 2008). Estes compostos ainda contribuem com 25% da matéria seca da bebida e a sua concentração é proporcional ao grau de torra. No presente estudo, os valores de melanoidinas obtidos variaram de 0,27 a 0,49 (UA), para as cultivares IPR 106 e IPR 97, respectivamente ambas colhidas Londrina em 2010 (Tabela 3).

Tabela 3. Valores médios de ácidos clorogênicos (g 100g<sup>-1</sup>), cafeína (g 100g<sup>-1</sup>), cafestol (mg 100g<sup>-1</sup>), caveol (mg 100g<sup>-1</sup>) e diterpenos (mg 100g<sup>-1</sup>) de cafés verdes de cultivares e ABTS (g 100 g<sup>-1</sup>), DPPH (%), melanoidinas (UA), compostos fenólicos (g 100 g<sup>-1</sup>), Luminosidade (L\*), cromaticidade a\* e cromaticidade b\* de cafés torrados de cultivares modernas plantadas em Mandaguari e Londrina.

Local	Cultivar	Caf	Acg	Cafs	Cav	Diter	ABTS	DPPH	Mel	CF	L*	a*	b*
Mand 10	IPR 97	1,23	5,67	245,52	900,56	1146,08	13,09	77,24	0,32	4,24	27,90	9,66	12,21
Mand 10	IPR 100	1,44	4,90	199,74	607,55	807,29	18,60	78,29	0,36	4,12	27,69	9,75	12,45
Mand 10	IPR 102	1,17	5,45	434,53	487,97	922,51	21,25	76,37	0,33	3,66	28,08	9,97	12,97
Mand 10	IPR 104	1,50	6,77	307,39	901,45	1208,83	12,71	76,76	0,36	4,33	27,80	9,69	12,40
Mand 10	IPR 105	1,33	5,59	348,47	726,10	1074,58	14,72	76,73	0,38	3,72	29,53	10,55	14,95
Mand 10	IPR 106	1,38	5,89	234,53	766,51	1001,04	13,14	77,19	0,32	3,90	29,10	10,13	13,94
Mand 10	IPR 107	1,23	5,86	281,62	810,77	1092,39	16,97	77,24	0,35	3,71	28,24	9,81	12,91
Lda 10	IPR 97	1,19	6,03	353,90	656,89	1010,79	26,94	78,36	0,48	4,16	29,47	10,31	15,24
Lda 10	IPR 100	1,13	5,61	166,16	688,01	854,17	14,81	77,46	0,40	3,71	28,41	9,80	13,67
Lda 10	IPR 102	0,85	5,62	474,64	588,16	1062,80	17,40	78,27	0,35	4,43	32,50	11,17	18,58
Lda 10	IPR 104	1,01	6,51	255,57	736,76	992,33	11,09	76,76	0,33	4,73	31,12	10,42	16,68
Lda 10	IPR 105	1,02	5,60	278,75	695,99	974,74	15,18	73,74	0,34	4,54	31,93	10,99	17,89
Lda 10	IPR 106	1,03	5,76	195,30	772,62	967,92	14,98	78,21	0,28	4,48	32,18	11,11	18,16
Lda 10	IPR 107	0,88	6,10	247,86	749,45	997,31	23,05	76,95	0,40	4,64	30,59	10,74	16,58
Mand 11	IPR 97	1,39	7,41	411,52	811,37	1222,89	18,91	77,35	0,37	5,10	28,21	10,36	12,97
Mand 11	IPR 100	1,38	7,35	347,02	749,79	1096,81	22,99	74,76	0,38	4,49	28,65	10,47	13,89
Mand 11	IPR 102	1,21	7,74	551,70	454,93	1006,63	21,62	75,64	0,37	4,56	30,18	11,13	16,09
Mand 11	IPR 104	1,45	7,26	243,26	509,29	752,55	23,19	76,77	0,38	4,77	29,11	10,81	14,27
Mand 11	IPR 105	1,22	7,14	285,48	412,40	697,88	22,15	76,70	0,32	4,49	29,10	11,20	15,24
Mand 11	IPR 106	1,32	6,85	258,32	651,09	909,41	20,63	76,23	0,40	4,54	28,96	10,80	14,14
Mand 11	IPR 107	1,27	7,94	368,94	607,82	976,75	22,57	76,85	0,32	4,79	29,24	11,09	15,44

Mand 10: Cultivares colhidas em Mandaguari safra 2010; Mand 11: Cultivares colhidas em Mandaguari safra 2011; Lda 10: Cultivares colhidas em Londrina safra 2010; Acg: ácidos clorogênicos; Caf: cafeína; Cafs: cafestol; Cav: caveol; Diter: soma de diterpenos; Mel: melanoidinas; CF: compostos fenólicos.

A associação da composição química e atividade antioxidante é uma tarefa complexa, envolvendo muitas variáveis que devem ser analisadas simultaneamente em técnicas estatísticas multivariadas. A aplicação da análise de componentes principais (ACP) é indicada para este fim, pois reduz a dimensionalidade dos dados, agrupando as informações altamente correlacionadas. A composição química juntamente com a AA dos cafés foram submetidos à ACP e os dois primeiros componentes representaram 57,51% da variabilidade existente entre as amostras. A projeção das cultivares no plano formado pelos dois primeiros componentes (CP1 e CP2) mostraram separação de acordo com o local de plantio, devido a sua composição química e AA (Fig.1). As cultivares de cada local se separaram em função das variáveis agrupadas nos componentes. O primeiro componente foi formado pelos parâmetros de cor (L\*, a\*, b\*), AA de compostos fenólicos e caveol e respondeu por 34,40% da variabilidade. O segundo componente foi formado pela atividade medida por ABST e melanoidinas e pelos compostos cafeína, ácidos clorogênicos e cafestol e retiveram 23,10% da variabilidade existente entre as amostras. Cultivares de Londrina 2010 e Mandaguari 2010 separaram-se de Mandaguari 2011 em função do alto teor de compostos fenólicos nestes dois locais, menor intensidade de L\*, a\* e b\* e menor teor de caveol. Cafeína, cafestol e ácidos clorogênicos e a AA (CP2) levaram à separação das cultivares de Londrina 2010 e Mandaguari 2011. A separação se deu em função do local de cultivo independente de sua origem genética, pois praticamente todas as cultivares do mesmo local ficaram próximas (Fig. 1a). Outros estudos mostraram o efeito da temperatura e altitude na composição química do café que modifica o ciclo de maturação dos frutos e consequentemente a composição química dos mesmos (Alpizar & Bertrand, 2004). A separação entre as cultivares foi menos evidente provavelmente porque as cultivares modernas tem os mesmos ancestrais e apresentam base genética muito estreita (Steiger et al., 2002).



Cultivar + m10: Mandaguari safra 2010; M10: Mandaguari 2010; L10: Londrina 2010; M11: Mandaguari 2011; 1: IPR 97; 2: IPR 100; 3: IPR 102; 4: IPR 104; 5: IPR 105; 6: IPR 106 e 7: IPR 107.

Figura 1 Análise de componentes principais e análise de agrupamento hierárquico de cultivares plantadas em Mandaguari (2010 e 2011) e Londrina em 2010.

A AHA mostrou a presença de três grupos (G1, G2 e G3) com diferentes composições químicas e AA. O G1 formado por IPR 97, IPR 100, IPR 102, IPR 104, IPR 105, IPR 106, IPR 107 de Mandaguari 2010 e IPR 100 de Londrina 2010 apresentou maiores teores de diterpenos, cafeol, cafeína e as maiores AA foram verificadas pelo método ABTS e DPPH.

O G2 formado por Londrina 2010 (IPR 102, IPR 104, IPR 105 e IPR 106) apresentou coloração mais clara, valores mais baixos de todos os componentes químicos e menor AA determinada por ABTS e melanoidinas. O G3 formado por cultivares de Londrina (IPR 97, IPR 107) e de Mandaguari 2011 (IPR 97, IPR 100, IPR 102, IPR 104, IPR 105, IPR 106, IPR 107) apresentou alto teor de cafeína, ácidos clorogênicos e cafestol e, conseqüentemente, maior AA determinada pelo método de ABTS, compostos fenólicos e melanoidinas. As bebidas deste café foram de coloração intermediária e encontradas nos grupos G1 e G2. A separação entre cultivares não foi clara e a influência do ambiente teve efeito na composição química das cultivares resultando em diferentes atividades antioxidantes.

Tabela 4. Valores médios de ácidos clorogênicos ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ), cafeína ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ), cafestol ( $\text{mg } 100\text{g}^{-1}$ ), cafeol ( $\text{mg } 100\text{g}^{-1}$ ) e diterpenos ( $\text{mg } 100\text{g}^{-1}$ ) de cafés verdes de cultivares e ABTS ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ), DPPH (%), melanoidinas (UA), compostos fenólicos ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ ), Luminosidade ( $L^*$ ), cromaticidade  $a^*$  e cromaticidade  $b^*$  dos grupos formados pela análise de agrupamento hierárquico.

		Acg	Caf	Cafs	Cav	Diterp	ABTS	DPPH	Melon	Folin	$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>G1</b>	Média	5,72	1,30	277,25	736,11	1013,36	15,66	77,16	0,35	3,92	28,34	9,92	13,18
	Mínimo	4,90	1,13	166,16	487,97	807,29	12,71	76,37	0,32	3,66	27,69	9,66	12,21
	Máximo	6,77	1,50	434,53	901,45	1208,83	21,25	78,29	0,40	4,33	29,53	10,55	14,95
<b>G2</b>	Média	5,87	0,98	301,06	698,38	999,45	14,66	76,74	0,33	4,54	31,93	10,92	17,83
	Mínimo	5,60	0,85	195,30	588,16	967,92	11,09	73,74	0,28	4,43	31,12	10,42	16,68
	Máximo	6,51	1,03	474,64	772,62	1062,80	17,40	78,27	0,35	4,73	32,50	11,17	18,58
<b>G3</b>	Média	7,09	1,26	340,89	622,56	963,45	22,45	76,63	0,38	4,61	29,28	10,77	14,87
	Mínimo	6,03	0,88	243,26	412,40	697,88	18,91	74,76	0,32	4,16	28,21	10,31	12,97
	Máximo	7,94	1,45	551,70	811,37	1222,89	26,94	78,36	0,48	5,10	30,59	11,20	16,58

Acg: ácidos clorogênicos; Caf: cafeína; Cafs: cafestol; Cav: cafeol; Diter: soma de diterpenos; Mel: melanoidinas; CF: compostos fenólicos.

## CONCLUSÕES

1. Observou-se que as características ambientais de cada local influenciaram na composição química do café e AA das cultivares de café.
2. Verificou-se maior efeito do local do que da origem genética da cultivar, pois praticamente todas as cultivares do mesmo local apresentaram composição e AA semelhantes.

3. Na AHA formaram-se três grupos que se diferenciaram em função de composição química e AA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDINSOFT. (2007). XLStat: software for statistical analysis. Versão 2008.4.02, 2008. Paris. 1 CD-ROM.
- ALMEIDA, M. B. & BENASSI, M. T. Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 32, suplemento 1, p. 1893-1900, 2011.
- ALPIZAR, E.; BERTRAND, B. Incidence of elevation on chemical composition and beverage quality of coffee in Central America. In: INTERNATIONAL CONFERENCE IN COFFEE SCIENCE, 20., 2004, Bangalore. Resumes... Bangalore: ASIC, 2004. CD-ROM.
- ALVES, S. T.; DIAS, R. C. E.; BENASSI, M. T.; SCHOLZ, M. B. S. Metodologia para análise simultânea de ácido nicotínico, trigonelina, ácidos clorogênicos e cafeína em café torrado por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química Nova* v. 29, p. 1146-1148, 2006.
- BEKEDAM, E. K.; SCHOLS, H. A.; BOEKEL, T. V.; SMIT, G. Incorporation of chlorogenic acids in coffee brew melanoidins. *J. Agric. Food Chemistry*, v. 56, n. 6, p. 2055-2063, 2008.
- BORRELI, R. C.; VISCONTI, A.; MENNELLA, C.; ANESE, M.; FOGLIANO, V. Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 50, n. 22, p. 6527-6533, 2002.
- DAGLIA, M.; RACCHI, M.; PAPETTI, A.; LANNI, C.; GOVONI, E.; GAZZANI, G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 48, n. 5, p. 1449-1454, 2000.
- DIAS, R. C. E.; CAMPANHA, F. G.; VIEIRA, L. G. E.; PEREIRA, L. P.; POT, D.; MARRACCINI, P.; BENASSI, M. T. Evaluation of kahweol and cafestol in coffee tissues and roasted coffee by a new high-performance liquid chromatography methodology. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.58, n. 1, p. 88-93, 2010
- FARAH, A.; DONANGELO, C.M. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian Journal Plant of Physiology*, v.18, n.1, p.23-26, 2006.
- GÓMEZ-RUIZ, J. A.; AMES, J. M.; LEAKE, D. S. Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low-density lipoprotein oxidation. *European Food Research and Technology*, v. 227, p. 1017-1024, 2008.
- KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; PEREIRA, L.F.P.; VIEIRA, L.G.E.; SERA, T.; SILVA, J. B. G. D. ; BENASSI, M. T. Analysis of diterpenes in green and roasted coffee of *Coffea arabica* cultivars growing in the same edapho-climatic conditions. In: 23 International Conference on Coffee Science, 2010, Bali - Indonesia. Abstracts 23 International Conference on Coffee Science. CD ROM.
- KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; SILVA, J. B. G. D.; BENASSI, M. T. Diterpenes in green and roasted coffee of *Coffea arabica* cultivars growing in the same edapho-climatic conditions. *Journal of Food Composition and analysis*, v.30, n.1 p.52-57, 2013a.
- KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S.; PEREIRA, L. F. P.; BENASSI, M. T. Composição química de cafés arábica de cultivares tradicionais e modernas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.48, n.11, p.1498-1506, 2013b.
- KITZBERGER, C. S. G.; SCHOLZ, M. B. S. BENASSI, M. T. Bioactive compounds content in roasted coffee from traditional and modern *Coffea arabica* cultivars grown under the same edapho-climatic conditions. *Food Research International*, v. 61, p. 61-66, 2014.
- KURZROCK, T.; SPEER, K. Diterpenes and diterpene esters in coffee. *Food Reviews International*, v. 17, n. 4, p. 433-450, 2001.
- ROGINSKI, V.; LISSI, E.A.; Review of methods to determine chains breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry*, v.92, n. 2, p. 235-254, 2005.
- RUFÍAN-HENARES, J. A.; MORALES, F. J. Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. *Food Research International*, v.40, n. 8, p. 995-1002, 2007.
- SCHOLZ, M.B.S.; FIGUEIREDO, V.R.G.; SILVA, J.V.N.; KITZBERGER, C.S.G. Características físico-químicas de grãos verdes e torrados de cultivares de café do Iapar. *Coffee Science*, v.6, n. 3, p. 245-255. 2011.
- STEIGER, D.L.; C. NAGAI, P.H.; MOORE, C.W.; MORDEN, OSGOOD , R.V.; MING, R. AFLP analysis of genetic diversity within and among *Coffea arabica* cultivars. *Theoretical and Applied Genetics*, v. 105, n. 2, 209-215, 2002.
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. *Food Chemistry*, v.124, p. 863-868, 2011.
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Atividade antioxidante de cafés torrado e solúvel: Padronização e validação de métodos. *Coffee Science*, v. 7, n. 1, p. 68-75, 2012.