

DISCRIMINAÇÃO ENTRE ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO E TIPOS DE PROCESSAMENTO DE PÓS-COLHEITA DE CAFÉS ARÁBICA POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Neusa P. Arruda, Ana M. C. Hovell e Claudia M. Rezende*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 21941-909 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Suely P. Freitas

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. E, 21941-909 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Sonia Couri e Humberto R. Bizzo

Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29501, 23020-470 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 23/7/10; aceito em 29/11/10; publicado na web em 25/2/11

ARABICA COFFEE DISCRIMINATION BETWEEN MATURATION STAGES AND POST-HARVESTING PROCESSING TYPES, USING SOLID PHASE MICROEXTRACTION COUPLED TO GAS CHROMATOGRAPHY AND PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS. A fruit chemical composition reflects its maturation stage. For coffee, it is also the reflex of the post-harvesting processing type, dry, semi-wet and wet. The object of this work was to verify if headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography (HS-SPME-GC) could be used to discriminate between samples harvested in different maturation stages and treated by different processes. With application of principal component analysis to the area of 117 compounds extracted by SPME, using divinylbenzene/Carboxen/polydimethylsiloxane fiber, it was possible to discriminate, in the roasted and ground coffee, the maturity stage and processing type used.

Keywords: coffee processing; SPME; arabica coffee.

INTRODUÇÃO

Após a colheita, o café pode ser processado por diferentes técnicas, entre as quais a via seca (grãos secos na íntegra) ou submetido a etapas que envolvem a remoção da polpa, conhecidas como vias semi-úmida e úmida. Estas dão origem aos cafés despulpado e desmucilado, respectivamente, e utilizam, via de regra, apenas os frutos maduros ou cerejas, colhidos seletivamente ou separados mecanicamente dos frutos verdes, bóias e danificados. A pré-seleção dos grãos torna esses cafés necessariamente de melhor qualidade.

A secagem direta dos grãos fornece o café natural ou de terreiro, onde o fruto é processado integralmente (com casca, polpa, mucilagem, pergaminho e semente). Na forma de preparo por via semi-úmida, os cafés são levados aos despulpadores, máquinas que têm por finalidade principal retirar a casca e o mesocarpo externo dos grãos (compartimento rico em açúcares), e são encaminhados à secagem com a mucilagem aderida ao pergaminho, dando origem aos cafés despulpados. Na forma de preparo por via úmida, os cafés recém-despulpados são desmucilados (o mesocarpo interno, também rico em açúcares, é digerido), na maioria dos casos em excesso de água, por fermentação mediada pela microbiota nativa ou por catálise enzimática exógena, dando origem aos cafés desmucilados ou degomados.¹

O grão de café no estágio cereja agrega os precursores químicos mais importantes para gerar bebidas de qualidade após a torra. Entretanto, o *flavor* ótimo é dependente de diversos fatores relacionados com todo o processo agrícola e pode ser prejudicado pela secagem

inadequada ou pelo rompimento dos invólucros do fruto, o que os torna vulneráveis ao ataque de bactérias e fungos.²

O estudo dos voláteis do café é uma área bem estabelecida, com aplicações na composição olfatométrica, no processo de torra e na diferenciação entre espécies botânicas e origem geográfica, entre outras.³

A microextração em fase sólida (MEFS) foi desenvolvida por Pawliszin e colaboradores⁴ e comercializada, desde 1993, pela Supelco Corp. Atualmente é a técnica mais empregada na análise de voláteis do café por *headspace* (HS-MEFS) e se baseia em equilíbrios simultâneos de sistemas multifásicos. Há dois tipos distintos de filmes de MEFS disponíveis comercialmente, que agregam princípios termodinâmicos e de transferência de massa (cinéticos) diferenciados. O mais comumente utilizado é o polidimetilsiloxano (PDMS), um recobrimento líquido. Poliacrilamida (PA) é um sólido cristalino que se torna líquido a temperaturas mais altas. Tanto PDMS quanto PA extraem os analitos por partição/absorção. Os demais recobrimentos, PDMS/divinil-benzeno (DVB), carbowax/DVB e PDMS/carboxen (CAR) são recobrimentos mistos, em que a fase extrativa primária é um sólido poroso, em que predominam os mecanismos de adsorção.

A quantidade de analitos passível de ser extraída é severamente afetada pela composição da matriz, principalmente quando predominam os fenômenos de adsorção em relação aos fenômenos de absorção.⁴ Assim, a escolha do recobrimento mais adequado depende da complexidade da mistura e da seletividade que se pretende estabelecer, o que normalmente é determinado experimentalmente. O próximo passo é a maximização da extração pela otimização dos parâmetros cinéticos.

*e-mail: crezende@iq.ufrj.br

Quando a matriz é um sólido, a etapa limitante do processo é a difusão dos analitos na fase sólida, cerca de três ordens de grandeza menor que na fase líquida, exigindo tempos de formação do *headspace* maiores.⁵ O aumento na temperatura e a redução de massa de amostra geralmente melhoram o desempenho do sistema.

Em cafés, os trabalhos com MEFS tratam principalmente da caracterização e diferenciação quanto ao processamento. O uso da microextração em fase sólida do *headspace* de amostras de café, seguido da análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (HS-MEFS-CG-EM), foi capaz de caracterizar 50 componentes de impacto no aroma do café solúvel, com excelente precisão (desvio-padrão relativo inferior a 5%).⁶ Em um estudo comparativo do desempenho de fibras para a extração de compostos da bebida do café torrado, foi observada maior eficiência com a fibra mista CAR/DVB/PDMS.⁷ A técnica de HS-MEFS foi aplicada a estudos de quatro procedimentos de pré-processamento por via úmida em cafés arábica mexicanos. Foram identificadas 102 substâncias e as amostras foram discriminadas utilizando análise de componentes principais (ACP), por grupos descritivos de aromas.⁸ O efeito do tipo de torra (micro-ondas ou convecção) em grãos de café robusta foi avaliado por HS-MEFS-CG-EM, usando a fibra mista DVD/CAR/PDMS. Foram identificadas 193 substâncias, demonstrando que o método tem sensibilidade e versatilidade de resposta.⁹

Apesar dos grandes avanços das técnicas de separação, identificação e elucidação de estruturas químicas, o isolamento de componentes em nível de traços é até hoje um problema a ser superado.

O objetivo deste trabalho foi avaliar amostras de café torrado e moído produzidas de grãos com diferentes estádios de maturação (verde, cereja e bóia) e processamento (cafés natural, despulpado e desmucilado) quanto à sua composição em voláteis, obtida por microextração em fase sólida do *headspace* de cada amostra, associada à cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, e diferenciados pela análise dos componentes principais.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de café

Os grãos de café arábica (*Coffea arabica*, variedade *Catuai Amarelo*) foram originários de plantas de mesma quadra de plantio, da Fazenda São Francisco (município São José do Vale do Rio Preto, RJ, Brasil), safra 2006/2007. Os frutos foram colhidos a dedo, seletivamente, em três diferentes estádios de maturação, denominados: café verde – caracterizado pelo endosperma endurecido, ocupando toda a loja limitada pelo endocarpo (pergaminho), com exocarpo de cor verde; café cereja – plenamente maduro, com exocarpo de cor vermelha; café bóia – pós-maduro, aspecto seco ou passa, com exocarpo de cor entre o vinho e o marrom. A colheita foi realizada de forma casualizada na área reservada ao experimento, de modo a obter-se uma saca de 60 kg para cada amostra. Os cafés cereja recém-colhidos foram pré-processados: (i) por via seca, sendo obtidas as amostras denominadas verde natural, cereja natural e bóia natural; (ii) processo semi-úmido, com remoção mecânica da casca e da polpa antes da secagem, gerando o café despulpado; (iii) processo via úmida, com retirada da casca e da mucilagem, por fermentação natural pela microbiota endógena, em tanques com excesso de água por 16 h e lavagem ao final do período para retirada do material de fermentação, gerando o café desmucilado. O método natural foi caracterizado pela secagem dos grãos na casca (em coco), em terreiro suspenso por 4 dias. Após os tratamentos (ii) e (iii) os cafés com o pergaminho aderido foram conduzidos aos terreiros suspensos e secos por 5 dias. A secagem final ocorreu em forno a lenha até umidade próxima a 12% m/m. Os grãos de café foram então descascados

(retirada do pergaminho). Dos grãos provenientes de cada estádio de maturação/tipo de processamento foram retiradas amostras de 60 kg, que foram submetidas à torra média (155 °C/15 min). De cada uma destas amostras foram obtidas 3 sub-amostras para análise, de cerca de 2 kg, que foram armazenados em freezer a -20 °C. Imediatamente antes de cada de análise, 200 g de cada café foram moídos em moinho de facas Tecnal, modelo TE-650.

Análise dos compostos voláteis do café torrado

Para cada análise, foi utilizado 1,00 g de café torrado e moído acondicionado em frasco de vidro de 5 mL com selo de politetrafluoretileno (PTFE), mantido a 60 °C por 30 min no forno cromatográfico do CG-EM. A extração dos compostos voláteis foi feita através da exposição da fibra de MEFS (Supelco) ao *headspace* (HS) do café torrado moído. Foram testadas as fibras de PDMS 100 µm, PDMS/CAR 85 µm e DVD/CAR/PDMS 50/30 µm. A fibra de MEFS foi exposta ao HS de cada amostra por 15 min e imediatamente transferida para o injetor do cromatógrafo, operando no modo sem divisão de fluxo, a 250 °C, para a desorção dos voláteis, durante 5 min. Foram efetuadas 5 repetições por análise.

A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo Agilent modelo 6890. Foi utilizada uma coluna capilar de polietilenoglicol (DBWax, J&W Corp.; 25 m X 0,2 mm X 0,25 µm); programação do forno cromatográfico: 40 °C (5 min), 40-230 °C a 4 °C/min, 230 °C (20 min); pressão constante do gás de arraste a 10 psi; injetor a 250 °C.

A detecção e posterior obtenção das áreas absolutas dos picos cromatográficos, para efeito de tratamento estatístico, foi realizada em um detector de ionização de chama (DIC) a 260 °C e em um detector por espectrometria de massas (Agilent Technologies modelo 5973). Neste, a ionização foi feita com impacto eletrônico a 70 eV, mantendo-se temperatura de linha de transferência em 280 °C, da fonte íons em 220 °C e do analisador em 150 °C. O gás de arraste usado em todos os sistemas foi o hélio.

Os índices de retenção lineares foram calculados a partir dos tempos de retenção dos componentes voláteis e obtidos da injeção de uma série de *n*-alcanos (C₇-C₂₈) na mesma coluna e condições analíticas descritas acima.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com a base de dados NIST 1998, cálculo dos índices de retenção lineares¹⁰ (IRL) e comparação com a literatura,^{8,11} bem como pela coinjeção de padrões. Os padrões utilizados foram: limoneno (Fluka, 99%), 2-furilmetanol (Sigma-Aldrich, 98%), acetato de *n*-hexila (Sigma-Aldrich, 97%), 2-etilpirazina (Sigma-Aldrich, 97%), benzaldeído (Sigma-Aldrich, 97%), α -cedreno (Sigma-Aldrich, 99%), 1-(2-furilmetil)-1H-pirrol (Sigma-Aldrich, 97%), 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (cicloteno) (Sigma-Aldrich, 97%), álcool fenetílico (Merck, 99%), fenol (Aldrich, 99%), maltol (Sigma-Aldrich, 99%), indol (Sigma-Aldrich, 99%).

Análise quimiométrica dos compostos voláteis do café torrado

A discriminação entre as amostras foi realizada pela análise por componentes principais (ACP) das áreas cromatográficas absolutas dos compostos individuais identificados, obtidas por HS-MEFS-CG-DIC, utilizando-se a fibra DVB/CAR/PDMS. Foi utilizado o programa Unscrambler versão 9.1 (CAMO CORP.) para a ACP e o programa Statistica versão 7 (StatSoft, Inc.), para análise de agrupamento. Para identificar os compostos mais importantes na discriminação foi empregada a análise discriminante com método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-DA - *Partial Least Square - Discriminant Analysis*).

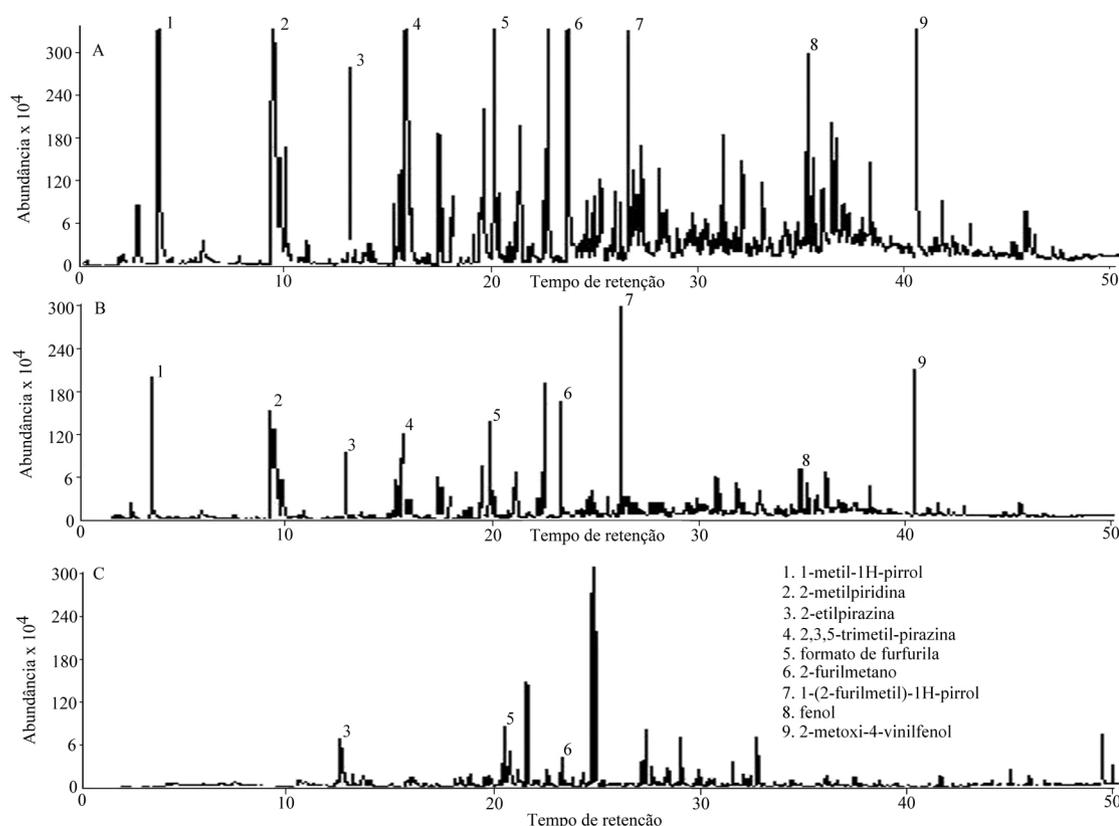


Figura 1. Cromatogramas obtidos para a mesma amostra, usando as fibras (A) (DVB/CAR/PDMS), (B) PDMS/CAR e (C) PDMS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seleção de fibras para a microextração em fase sólida

Das diversas fibras comercialmente disponíveis, foram testadas três que possuem composição e padrão de extração distintos: a de polidimetilsiloxano, PDMS, filme de 100 μm , que tem grande capacidade de extração mas envolve apenas o fenômeno de partição e possui características apolares; a de PDMS/CAR, que possui polidimetilsiloxano e carboxen, um tipo de carvão ativo finamente particulado, acrescentando o fenômeno de adsorção à dinâmica da extração dos voláteis; a de DVB/PDMS/CAR, na qual a presença de divinilbenzeno aumenta a polaridade do material de extração. De fato, este último tipo de fibra é o mais utilizado quando a amostra a ser extraída é composta por substâncias de diferentes polaridades e volatilidades, como o próprio café.⁶⁻⁹

Os cromatogramas obtidos com o uso de cada fibra podem ser vistos na Figura 1. Os resultados, expressos como somatório da área total observada após análise por cromatografia em fase gasosa e detector de ionização por chama, para uma mesma amostra extraída pelas três fibras descritas, são apresentados na Tabela 1.

Verificou-se que a quantidade de voláteis detetada após a extração

Tabela 1. Somatório das áreas cromatográficas absolutas obtidas por HS-MEFS e DES em CG-DIC. Resultados expressos como média \pm desvio padrão de 5 repetições em cada avaliação

Fibra utilizada	Somatório da área absoluta (pA) $\times 10^{-8}$
MEFS - DVB/PDMS/CAR	33,50 \pm 2,21
MEFS - PDMS /CAR	4,14 \pm 0,32
MEFS - PDMS	0,76 \pm 0,06

com a fibra de DVB/PDMS/CAR é cerca de uma ordem de grandeza maior que a de PDMS/CAR e quase duas ordens acima em relação à fibra de PDMS. A precisão, em torno de 13,6%, é semelhante para as três fibras avaliadas. Assim, foi selecionada a fibra de DVB/PDMS/CAR para as análises deste trabalho.

Quanto à natureza química dos constituintes extraídos, observou-se que a fibra tripla de DVB/CAR/PDMS abrangiu o maior número de compostos com diferentes funções químicas. Predominaram os furanos, as pirazinas, os fenóis e os pirróis, que são efetivamente as funções majoritárias relacionadas à fração volátil do café arábica torrado. Outras classes bem representadas foram as piridinas, as cetonas, os terpenoides e os hidrocarbonetos lineares. Foram observados minoritariamente alcoóis, piranos, indóis e ácidos carboxílicos. Compostos sulfurados foram muito pouco expressivos, já que essa fibra possui conhecida restrição para a captura desse grupo de substâncias.¹² A fibra de PDMS deu preferência à captura de compostos nitrogenados, majoritariamente pirazinas, seguido de furanos, fenóis e cetonas, respectivamente, da mesma forma que a fibra de PDMS/CAR.

Diferenciação dos cafés arábica

Em função da ampla representatividade de classes funcionais, simplicidade, versatilidade e rapidez fornecida pela técnica de HS-MEFS com a fibra DVB/CAR/PDMS, foi possível comparar o perfil de voláteis dos cafés arábica torrados submetidos aos diferentes estádios de amadurecimento e pré-processamento. Pode-se observar, na Figura 2, que o café desmucilado gerou o *headspace* mais rico (maior área cromatográfica total), o café verde o mais pobre e os demais não se distinguiram por este aspecto.

É razoável supor que o café verde se distanciou dos demais em função do menor teor de precursores disponíveis para gerar voláteis na torra.¹³ Durante esse estágio de maturação, os constituintes químicos

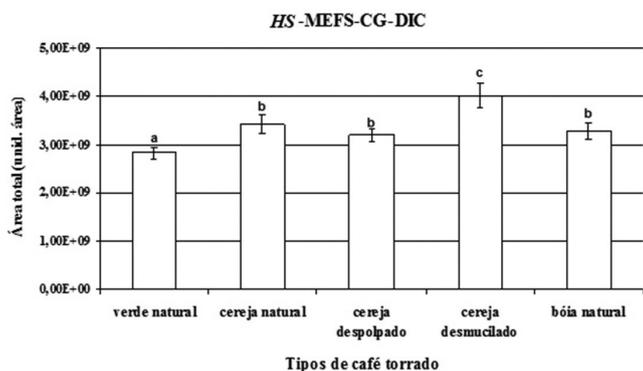


Figura 2. Comparação entre as áreas cromatográficas totais obtidas por HS-MEFS-CG-DIC (fibra DVB/CAR/PDMS), para as amostras de cafés torrados diferenciados quanto ao grau de amadurecimento e pré-processamento. Resultados expressos como média \pm desvio-padrão de 3 repetições

encontram-se majoritariamente na forma de material polimérico, como o amido, e são mais resistentes à torra, gerando menor teor de voláteis. Os cafés cereja e bóia apresentaram teor de voláteis semelhantes.

Quanto ao pré-processamento, é sabido que a via seca favorece mecanismos de degradação da polpa, rica em açúcar, e a incorporação de compostos de menor massa molecular no endosperma. Os processos por via úmida e semi-úmida, por sua vez, envolvem a remoção da polpa e a consequente redução de constituintes químicos.¹⁴ Devido à ausência da polpa e de sua rica composição em açúcares, precursores importantes no aroma do café, seria esperado que o café desmucilado se apresentasse menos rico em voláteis. Observou-se, entretanto, o oposto.

Bytof e Selmar verificaram mecanismos semelhantes à germinação ao longo do processamento do café por via úmida, com o aumento de precursores importantes de aromas como aminoácidos e açúcares.¹⁵⁻¹⁷ Como consequência, pode-se supor que um dos motivos para o maior teor de voláteis observado no café desmucilado esteja ligado a esta via metabólica. O processo por via semi-úmida (café despolpado) apresentou comportamento semelhante ao natural, ambos menos intensos que a via úmida.

Considerando as condições padronizadas de manejo e processamento dos cafés em questão, as diferenças observadas parecem dever-se basicamente à variação no teor dos precursores químicos dos voláteis, já que foram mantidas as mesmas condições de torra para todos os cafés. Além disso, as plantas que compuseram esse experimento eram de uma mesma quadra de plantio, estando assim submetidas às mesmas condições edafoclimáticas.

Com a técnica de HS-MEFS foram obtidos cromatogramas com 250 picos, em média, e selecionados aqueles com boa resolução cromatográfica e que apresentaram espectros de massas passíveis de análise ou identificados por comparação com a biblioteca NIST 98, com similaridade igual ou superior a 90%. Por este critério, foram geradas 117 variáveis-resposta para a análise multivariada e teste da hipótese de diferenciação, correspondentes a 85% da área total. A informação excedente foi considerada ruído analítico, associado à técnica quanto aos compostos presentes em baixas concentrações, cuja inclusão dificultaria o alinhamento das variáveis, acarretando erros de interpretação.

A análise dos componentes principais (ACP) e a análise de agrupamento das 117 variáveis-resposta (áreas cromatográficas relativas aos compostos extraídos por HS-MEFS-CG-DIC) mostraram separação entre as amostras com diferentes processamentos/maturação (Figuras 3 e 4, respectivamente). Na Figura 3 pode-se ver o agrupamento, pelo primeiro componente principal – CP1, com

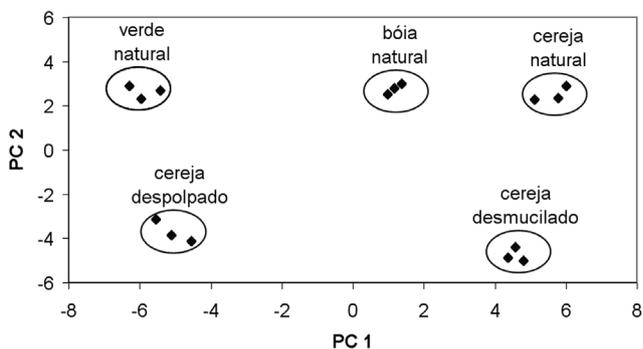


Figura 3. Gráfico de escores das amostras de café arábica quanto ao grau de amadurecimento e pré-processamento

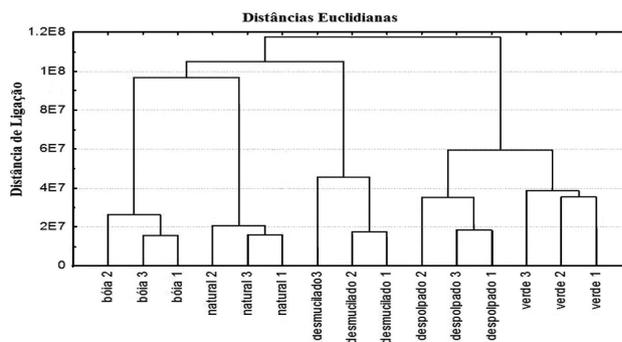


Figura 4. Análise de agrupamento das amostras de café arábica quanto ao grau de amadurecimento e pré-processamento

53% da variância total, dos cafés cereja desmucilado, cereja e bóia, discriminando-os dos cafés cereja despolpado e verde. Pelo CP2, com 21% da variância total explicada, os tratamentos por despolpamento (café despolpado) e despolpamento seguido de desmucilagem por fermentação natural (café desmucilado) se distinguiram dos tratamentos naturais, independente do estágio de maturação.

A seleção das variáveis mais importantes foi feita utilizando os coeficientes de regressão dos quadrados mínimos parciais, PLS-DA (*Partial Least Squares*), com o objetivo de verificar quais seriam os principais compostos responsáveis pela separação entre os dois tipos de cafés. Trinta e seis substâncias foram consideradas relevantes para a discriminação das amostras de cafés arábica da região serrana do estado do Rio de Janeiro, quanto ao amadurecimento e pré-processamento (Tabela 2).

CPI agrupou os cafés arábica cereja desmucilado, cereja natural e bóia através de 21 variáveis correlacionadas positivamente. 76% dessas variáveis foram representadas por compostos nitrogenados, majoritariamente pirazinas, acompanhadas de pirróis e piridinas. 24% desses variáveis foram compostos furânicos, inclusive de função mista.

A formação de pirazinas ocorre durante o processo de torra, através das reações de Maillard e degradação de Strecker.¹⁴ No primeiro mecanismo, o processo é iniciado a partir da interação de aminoácidos com açúcares e no segundo, pela interação aminoácidos com dicetonas, que por sua vez são geradas da pirólise de açúcares ou pela oxidação de lipídeos. Os derivados furânicos também são gerados durante a pirólise dos açúcares, especialmente a sacarose, presente em alta concentração nos cafés crus, e também de polissacarídeos. As piridinas são geradas através de rotas semelhantes àquelas das pirazinas, com o adicional de poderem estar diretamente associadas com a degradação da trigonelina na torra.¹⁴

O grupo do café cereja despolpado e do café verde (imaturado) foi

Tabela 2. Correlações positivas e negativas dos compostos mais importantes pela discriminação entre amostras de cafés arábica por ACP

Tipo de café	Verde		Cereja		Cereja despulpado		Cereja desmucilado		Bóia			
	Composto	IRL ¹	CP1	CP2	CP1	CP2	CP1	CP2	CP1	CP2	CP1	CP2
1-Metil-1H-pirrol ^a	1147	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
Limoneno ^{a,b,c}	1190	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
α -Cubebeno ^{a,b}	1194	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
2-Furilmetano ^{a,b,c}	1196	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
2-Metilpiridina ^{a,b}	1213	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
Acetato de <i>n</i> -hexila ^{a,b,c}	1246	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
3-Metilpiridina ^{a,b}	1323	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
2,5-Dimetil-pirazina ^{a,b}	1335	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2-Etilpirazina ^{a,b,c}	1347	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
2-Etil-5-metil-pirazina ^{a,b}	1407	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2,3,5-Trimetil-pirazina ^{a,b}	1419	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2-(<i>n</i> -Propil)-pirazina ^{a,b}	1432	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2-[(Metiltio)metil]-furan ^{a,b}	1455	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
Formato de furfurila ^{a,b}	1469	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2-Vinil-6-metil-pirazina ^{a,b}	1473	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
2,5-Dimetil-3-(2-metilpropil)-pirazina ^a	1499	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
2,3-Metil-2-ciclopenten-1-ona ^{a,b}	1506	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
Benzaldeído ^{a,b,c}	1520	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
2-Acetilfuran ^{a,b}	1523	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
α -Cedreno ^{a,b,c}	1525	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
2-Acetil-piridina ^{a,b}	1548	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
2,2'-Bifuran ^{a,b}	1623	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
4,4-Dimetil-2-ciclo-hexen-1-ona ^{a,b}	1692	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
n.i. [<i>m/z</i> 182 (M ⁺ , 15), 124 (100)]	1704	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
1-(2-furilmetil)-1H-pirrol ^{a,b,c}	1812	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (cicloteno) ^{a,b,c}	1840	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
4-(2-Furanyl)-3-buten-2-ona ^a	1869	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
Álcool fenetílico ^{a,b,c}	1920	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
n.i. [<i>m/z</i> 126 (M ⁺ , 20), 94 (100)]	1928	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
2-Acetilpirrol ^{a,b}	1937	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
2-Tiofenilmetano ^{a,b}	1939	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
n.i. [<i>m/z</i> 164 (M ⁺ , 5), 144 (100)]	1974	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
Malto ^{a,b,c}	1977	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
Feno ^{a,b,c}	2019	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
4-Etil-2-metoxi-fenol ^{a,b}	2034	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
2-Metoxi-4-vinilfenol ^{a,b}	2211	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
n.i. [<i>m/z</i> 150 (M ⁺ , 40), 149 (50)]	2234	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	-
n.i. [<i>m/z</i> 152 (M ⁺ , 5), 94 (100)]	2265	-	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+
Indol ^{a,b,c}	2397	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
5-Hidroximetil-furfural ^{a,b}	2461	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-
4-Metil-1H-indol ^a	2481	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+

¹ Índices de retenção relativos calculados em coluna capilar DB-Wax; ^a identificado por EM; ^b identificado por comparação com IRL da literatura; ^c identificado por co-injeção; ni.- não identificado

reunido através de 20 variáveis. A contribuição mais expressiva neste agrupamento foi a dos terpenos e dos fenólicos, enquanto os furanos foram inexpressivos no grupo.

CP2 foi capaz de agrupar separadamente os cafés quanto ao grau de amadurecimento e pré-processamento. Os cafés verdes, cereja e bóia, naturais e secos em terreiro, apresentaram correlação positiva com 19 variáveis, principalmente piridinas e substâncias aromáticas não heterocíclicas de 6 membros, tipicamente derivadas de amino-ácidos aromáticos e correlacionadas com processos fermentativos, como o benzaldeído e o álcool fenetílico.⁸ A contribuição de pirazinas e furanos neste grupo foi inexpressiva.

Nos cafés cereja despulpado e cereja desmucilado, o agrupamento se deu através de 22 variáveis, com maior contribuição das pirazinas e furanos entre as substâncias representativas, o que remete à grande importância da constituição dos açúcares disponíveis nos processos pelas vias semi-úmida e úmida.

CONCLUSÃO

A técnica de HS-MEFS é uma importante ferramenta para a caracterização da natureza complexa do café arábica torrado. Para extrair informação dos dados cromatográficos, foi utilizada a ACP, que

permitiu a diferenciação dos cafés arábica aqui estudados tanto pelo grau de amadurecimento quanto pelo tipo de pré-processamento. A aplicação de PLS-DA a estes dados indicou 36 compostos como sendo mais importantes na discriminação destes cafés. O café desmucilado gerou uma composição mais rica em voláteis, tanto qualitativa quanto quantitativa, comparado aos outros processos e estádios de maturação, com forte correlação com derivados de Maillard e Strecker, oriundos do tratamento térmico na torra.

REFERÊNCIAS

1. Joët, T.; Laffargue, A.; Descroix, F.; Doubeau, S.; Benoît Bertrand, D.; Kochko, A.; Dussert, S.; *Food Chem.* **2010**, *118*, 693.
2. Silva, C. F.; Batista, L. R.; Abreu, L. M.; Dias, E. S.; Chwan, R. F.; *Food Microbiology* **2008**, *25*, 951.
3. Flament, I.; *Coffee Flavor Chemistry*, John Wiley & Sons: London, 2002.
4. Pawliszyn, J.; Górecki, T.; Yu, X.; *Analyst* **1999**, *124*, 643
5. Wardencki, W.; Michulec, M.; Curylo, J.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **2004**, *39*, 703.
6. Kim, K. J.; Nam, M. W.; *20th International Scientific Colloquium on Coffee*, Bangalore: Asic, 2004.
7. Bicchi, C.; Iori, C.; Rubiolo, P.; Sandra, P.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 449.
8. Gonzalez-Rios, O.; Suarez-Quiroz, M. L.; Boulanger, R.; Barel, M.; Guyot, B.; Guiraud, J. P.; Schorr-Galindo, S.; *J. Food Comp. Anal.* **2007**, *20*, 297.
9. Nebesny, E.; Budryn, G.; Kula, J.; Majda, T.; *Eur. Food Res. Technol.* **2007**, *225*, 9.
10. van Den Dool, H.; Kratz, P. D.; *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 463.
11. Shimoda, M.; Shiratisushi, H.; Nakada, Y.; Wu, Y.; Osajima, Y.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 3909; Mondello, L.; Costa, R.; Tranchida, P. Q.; Dugo, P.; Presti, M.; Festa, S.; Fazio, A.; Dugo, G.; *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 1101; Viegas, M. C.; Bassoli, D. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2031; Bianchi, F.; Careri, M.; Chiavaro, E.; Musci, M.; Vittadini, E.; *Food Chem.* **2008**, *110*, 787.
12. Murray, R. A.; *Horticult. Res. Int.* **2001**, *73*, 1646.
13. Holscher, W.; Steinhart, H. Em *Food Flavors. Generation, Analysis and Process Influence*; Charalambous, G., ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 1995, chap. 43.
14. De Maria, C. A. B.; Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 209.
15. Bytof, G.; Knopp, S. E.; Schieberle, P.; Teutsch, I.; Selmar, D.; *Eur. Food Res. Technol.* **2005**, *220*, 245.
16. Bytof, G.; Knopp, S-E.; Kramer, D.; Breitenstein, B.; Jan, H.; Bergervoet, W.; Steven P.; Groot, C.; Selmar, D.; *Ann. Bot.* **2007**, *99*, 61.
17. Selmar, D.; Bytof, G.; S.-E.; Knopp, S-E.; Breitenstein, B.; *Plant Biol.* **2006**, *8*, 260.