

MÉTODOS PARAMÉTRICOS E NÃO-PARAMÉTRICOS
ASSOCIADOS À ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO
NO ESTUDO DE CAFÉS FERMENTADOS

DEUSÉLIO BASSINI FIORESI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
NOVEMBRO – 2020

**MÉTODOS PARAMÉTRICOS E NÃO-PARAMÉTRICOS
ASSOCIADOS À ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO
NO ESTUDO DE CAFÉS FERMENTADOS**

DEUSÉLIO BASSINI FIORESI

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutor em Produção Vegetal

Orientador: Prof. Alessandro Coutinho Ramos

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
NOVEMBRO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

F518

Fioresi, Deusélio Bassini.

Métodos paramétricos e não-paramétricos associados à espectroscopia de infravermelho médio no estudo de cafés fermentados / Deusélio Bassini Fioresi. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

84 f. : il.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2020.

Orientador: Alessandro Coutinho Ramos.

1. Café. 2. Fermentação. 3. Infravermelho. 4. Estatística. 5. Qualidade. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

MÉTODOS PARAMÉTRICOS E NÃO-PARAMÉTRICOS
ASSOCIADOS À ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO
NO ESTUDO DE CAFÉS FERMENTADOS

DEUSÉLIO BASSINI FIORESI

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutorado em Produção Vegetal

Aprovada em 27 de novembro de 2020

Comissão Examinadora

Lucas Louzada Pereira

Prof. Lucas Louzada Pereira (D.Sc., Engenharia de Produção) – UFRGS

Emanuele C.S. Oliveira

Prof^a. Emanuele Catarina da Silva Oliveira (D.Sc., Química) – UFES

Amanda Azevedo Bertolazi

Prof^a. Amanda Azevedo Bertolazi (D.Sc., Produção Vegetal) – UENF

Alessandro Ramos

Prof. Alessandro Coutinho Ramos (D.Sc., Produção Vegetal) – UENF
(Orientador)

A Deus, ou a essa organização que mantém todas as formas de vida propiciadas pelo equilíbrio, permitindo-nos gozar de sensações boas e ruins, responsáveis pelo nosso crescimento. Às famílias envolvidas, que por vezes me ouviram dizer: “deixa eu terminar a tese primeiro”. A todos que acreditaram e confiaram na capacidade de realizar estes estudos;

Em especial, à esposa Solange e aos filhos Enzo e Iago, com os quais pude compartilhar meus sentimentos, tornando-os mais agradáveis, quaisquer que fossem.

DEDICO

“Na infinidade do desconhecimento tudo está definido, à espera de uma ação ou reação para ser descoberto” (autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós–Graduação em Produção Vegetal e ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Campus Venda Nova do Imigrante, pela oportunidade de realização deste curso;

Aos organizadores do Dinter UENF/IFES que nos oportunizaram a participação do programa;

Ao meu orientador Alessandro Coutinho Ramos, que de imediato aceitou o desafio da orientação e sempre esteve disponível, mesmo nas horas mais difíceis;

Ao meu coorientador Lucas Louzada Pereira, que além da coorientação, permitiu que eu trabalhasse com os experimentos que ele e sua equipe desenvolviam no campus Venda Nova do Imigrante. Eterna gratidão!

À professora Emanuele Catarina da Silva Oliveira, com seu apoio nas análises químicas;

Em especial, ao professor Cosme Damião Cruz (UFV), que me aceitou em seu laboratório de bioinformática junto com sua estimada equipe, como aluno em “mobilidade acadêmica”, onde tive contato com diversas aplicações da Estatística;

Aos meus colegas do Ifes, que me substituíram nas semanas ausentes para o cumprimento dos créditos;

Às bancas examinadoras, do projeto de tese, da qualificação e da defesa de tese ...meus SINCEROS AGRADECIMENTOS!

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Caracterização das variedades	5
2.2 O processamento via-úmida do café	6
2.2.1 O processo de fermentação dos cafés	7
2.3 O procedimento de torra dos cafés	8
2.4 Espectroscopia de infravermelho médio	9
2.5 Métodos paramétricos e não-paramétricos de análises estatísticas ..	10
3. TRABALHOS	13
3.1 MID INFRARED SPECTROSCOPY FOR COMPARATIVE ANALYSIS OF FERMENTED ARABICA AND CONILON COFFEE	13
RESUMO	13
ABSTRACT	14
INTRODUÇÃO	15
MATERIAL E MÉTODOS	17
RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
3.2 ADERÊNCIA E CONCORDÂNCIA ENTRE Q-GRADERS NA ANÁLISE SENSORIAL DE CAFÉS	42
RESUMO	42
ABSTRACT	43
INTRODUÇÃO	44
MATERIAL E MÉTODOS	47

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

RESUMO

FIORESI, Deusélio Bassini, D.Sc; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Novembro de 2020. Espectrometria e métodos paramétricos e não-paramétricos na avaliação da fermentação induzida dos cafés arábica e conilon. Orientador: Prof. Alessandro Coutinho Ramos. Coorientador: Prof. Lucas Louzada Pereira.

O café é uma das bebidas mais consumidas e apreciadas em todo globo, onde o Brasil é o maior produtor, exportador e consumidor. Aliado a isso, a variedade de café conilon, quando comparada à variedade arábica, possui menor valor de mercado devido a diversos fatores, principalmente aos associados à análise sensorial. Para os estudos desta tese, amostras foram obtidas de regiões propícias das variedades no Estado do Espírito Santo, as quais após processadas, torradas e moídas, foram submetidas às avaliações química e sensorial. Na avaliação química utilizou-se a espectroscopia de infravermelho médio como técnica de identificação de compostos químicos exclusivos de cada variedade, submetidas a diferentes processos de fermentação via-úmida (*Washed, Yeast fermentation, Fully-washed without yeast e Fully-washed with yeast*), identificando o processo *Yeast fermentation* como o que mais agrega qualidade, e conseqüentemente valor à variedade conilon, considerando-se os compostos secundários obtidos associados à qualidade final dos cafés. Na avaliação sensorial utilizaram-se técnicas estatísticas paramétricas e não-paramétricas, além do coeficiente de concordância de Lin, que permitiram identificar a ausência de aderência e de concordância entre os seis provadores

que participaram do estudo. Estas estatísticas revelaram que os atributos sensoriais “corpo” e “finalização” são os que mais contribuíram para a formação da nota global da variedade arábica, enquanto o “equilíbrio” e “finalização” são os que mais contribuíram para esta formação na variedade conilon. Além disso, apontaram que as divergências entre os provadores afetam o atributo sabor da variedade arábica, e a acidez na variedade conilon, indicando a necessidade de protocolos que padronizem a avaliação dos provadores de forma a minimizar os impactos da subjetividade nesta atividade.

ABSTRACT

FIORESI, Deusélio Bassini, D.Sc; Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. November, 2020. Spectrometry and parametric and non-parametric methods in the evaluation of the induced fermentation of arabica and conilon coffee. Advisor: Prof. Alessandro Coutinho Ramos. Co-Advisor: Prof. Lucas Louzada Pereira.

Coffee is one of the most consumed and appreciated drinks across the globe, where Brazil is the largest producer, exporter and consumer. Allied to this, the variety of Conilon coffee, when compared to the Arabica variety, has a lower market value due to several factors, mainly those associated with sensory analysis. For the studies of this thesis, samples were obtained from regions favorable to varieties in the State of Espírito Santo, which after being processed, roasted and ground, were submitted to chemical and sensory evaluations. In the chemical evaluation, medium infrared spectroscopy was used as a technique for identifying exclusive chemical compounds of each variety, submitted to different wet fermentation processes (Washed, Yeast fermentation, Fully-washed without yeast and Fully-washed with yeast) , identifying the Yeast fermentation process as the one that most adds quality, and consequently value to the conilon variety, considering the secondary compounds obtained associated with the final quality of the coffees. In the sensorial evaluation, parametric and non-parametric statistical techniques were used, in addition to Lin's agreement coefficient, which allowed the identification of the lack of adherence and agreement among the six tasters who participated in the study. These statistics revealed that the sensory attributes

"body" and "finalization" are the ones that most contributed to the formation of the global note of the Arabica variety, while "balance" and "finalization" are the ones that most contributed to this formation in the conilon variety. In addition, they pointed out that the differences between the tasters affect the flavor attribute of the Arabica variety, and the acidity in the Conilon variety, indicating the need for protocols that standardize the tasters' evaluation in order to minimize the impacts of subjectivity in this activity.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café com um volume de produção para a safra de 2020, das espécies *Coffea arábica* e *Coffea canéfora* (conilon), estimado em 61,62 milhões de sacas de 60 kg, o que representa um aumento de 25% em relação à safra de 2019 (Embrapa). O Estado do Espírito Santo, berço deste estudo, é o segundo maior produtor brasileiro com produção prevista de 13,6 milhões de sacas para 2020, um aumento de 0,8% em relação ao ano de 2019 (Embrapa, 2020). A cafeicultura está presente em 67% das propriedades agrícolas do estado, gerando aproximadamente 400 mil empregos (10% da população) (IBGE, 2020), sendo praticada em diferentes altitudes e tamanhos de propriedades às quais são, em maioria, de pequenos produtores.

A variedade arábica é mais cultivada em regiões de temperaturas mais baixas e altitudes acima de 500 metros. Já a conilon é de regiões mais quentes, normalmente plantada abaixo de 500 metros de altitude (INCAPER). No entanto, com o advento da produção de cafés especiais, principalmente do arábica que tem atraído preços melhores para os pequenos produtores, percebe-se um incentivo para a produção do café conilon especial na região.

Desta forma, diversos estudos têm analisado as diferenças entre as duas variedades, além das diferenças entre valores de mercado associados às avaliações sensoriais por Q–Ggraders¹, que identificam a qualidade final dos cafés notadamente inferior para a variedade conilon (Cheng, 2016).

¹ São provadores e classificadores de café reconhecidos mundialmente pelo Coffee Quality Institute – CQI. (BSCA-2019).

Nos mais recentes estudos sobre as diferenças entre as variedades arábica e conilon, a espectroscopia no infravermelho se tornou uma grande aliada, pois para a realização desta análise as amostras podem ser utilizadas nas formas sólidas ou líquidas (Cheng, 2016; Esteban–Diez, 2007; Craig, 2018). Isso torna a espectroscopia no infravermelho uma técnica vantajosa para análises de cafés, pois adequa–se particularmente ao controle do processo de torrefação com respostas rápidas das análises, exige uma preparação prévia reduzida ou até mesmo desnecessária das amostras, podendo ser utilizado o café verde ou torrado (Santos et al., 2012).

A fermentação via úmida também se destaca na formação de cafés de qualidade. Diversos estudos avaliaram o impacto da ação de microrganismos na qualidade do café, com destaque para o estudo de Evangelista et al. (2015) e Pereira et al. (2019). Entretanto, existem vários relatos sobre o processo de fermentação de café arábica e faltam informações relacionadas a mudanças bioquímicas e à dinâmica microbiana durante a fermentação do café conilon (Velmourougane, 2013), interesse deste estudo.

Aliada à técnica de espectroscopia no infravermelho e à fermentação, as ferramentas estatísticas de análises de dados são imprescindíveis em qualquer estudo de comparações de populações utilizando–se amostras. Neste caso, as variáveis envolvidas são os espectros ou absorbâncias obtidos da leitura do infravermelho e as notas da análise sensorial atribuídas por Q–Graders (quantitativas), o que sugere técnicas de comparações de parâmetros ou de distribuições de frequências para as comparações das variedades e tratamentos (Siegel e Castellan, 2006).

Neste contexto, o primeiro estudo deste trabalho apresenta uma abordagem analítica sobre dois grupos distintos de café, arábica e conilon, submetidos às mesmas formas de processamentos para verificar como as bandas de absorção são modificadas, o que permitiu identificar que a fermentação induzida com culturas de leveduras (*Yeast fermentation*) é capaz de criar rotas metabólicas que aproximem o café conilon (*Coffea Canephora* PIERRE) do café arábica (*Coffea Arábica* L.) elevando assim, a curva de qualidade do café conilon.

Aliados aos resultados da fermentação como indutora da qualidade às variedades e ao crescimento do mercado de cafés especiais, o controle de qualidade exige um sistema de avaliação que acompanhe tanto os interesses dos

consumidores quanto os dos produtores. Com este propósito, a *Speciality Coffee Association* (SCA) e *Brazil Speciality Coffee Association* (BSCA), definem procedimentos para avaliação sensorial de cafés especiais, que normalmente são adotados em todo o mundo baseando-se na prova da xícara, por meio de Q-Graders (Pereira et al., 2017); (Pereira et al., 2018); (Pereira et al., 2019a). Contudo, estudos como o de Di Donfrancesco, Guzman e Chambers (2014) relatam que estes procedimentos possuem certas limitações nos métodos de avaliação da qualidade do café, em razão de uma gama de fatores. Além dos questionamentos sobre os métodos de avaliações sensoriais, na literatura também há diversos questionamentos sobre as técnicas estatísticas empregadas nas análises de dados, tanto em relação à concordância entre juízes, avaliadores ou provadores (Q-Graders) quanto aos testes de hipóteses (Trawinski; Telec; Lasota, 2012).

Portanto, em um segundo momento, este estudo aborda a influência de provadores divergentes em distribuição e em concordância, nas notas atribuídas na análise sensorial. Para tanto, foram utilizadas técnicas estatísticas até então não empregadas em análises de dados quantitativos para mais de dois provadores, mostrando-se eficazes para este tipo de análises, uma vez que foi possível identificar os atributos sensoriais que mais sofreram influência dos provadores destoantes e, conseqüentemente, suas influências na qualidade final das variedades.

Diante da necessidade de informações sobre os tipos de fermentação que agreguem valor aos cafés produzidos por pequenos produtores; diante da preferência pela variedade arábica, por parte dos consumidores, e da preponderância de sua qualidade final em detrimento à variedade conilon (Cheng, 2016), esta tese se limitou a abordar as diferenças químicas entre as variedades nos grupos com espectros de infravermelho estatisticamente distintos, e a diagnosticar interferências dos provadores na qualidade final, via impactos nos atributos sensoriais da análise sensorial (AS) das variedades. Por isso, tem como objetivo principal:

- a) estudar diferenças químicas e sensoriais entre as variedades arábica e conilon no estado do Espírito Santo,

e como objetivos específicos:

- a) identificar compostos químicos da variedade conilon que possam se associar à melhor qualidade atribuída à arábica, e se estes compostos estão relacionados a algum método de fermentação;
- b) além de avaliar se e como a existência de diferentes notas atribuídas por provadores interferem nos resultados da análise sensorial e consequentemente na qualidade final das variedades.

Os resultados desta tese estão apresentados em dois trabalhos. O primeiro trabalho trata-se do artigo intitulado “**Mid infrared spectroscopy for comparative analysis of fermented arabica and robusta coffee**” aceito no periódico *Food Control* (<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107625>); volume 121 de março de 2021. O segundo, intitulado “**Aderência e concordância entre Q-Graders na análise sensorial de cafés**” em fase de submissão.

Contudo, os estudos desta tese apontam para o método de fermentação *yeast fermentation* como o que mais contribui com compostos secundários que podem elevar a qualidade da variedade conilon, além de evidenciar que a ausência de concordância entre os Q-Graders interfere nos atributos sensoriais diretamente relacionados à qualidade final dos produtos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Caracterização das variedades

Assim como Enária, região alta da Etiópia, Cafa é provavelmente a região origem da planta que recebeu o nome “Café”, conhecida na época apenas por apresentar propriedades estimulantes e consumida na forma da fruta fresca. Da Etiópia foi levado para a Arábia, onde passou a ser utilizada como planta medicinal contra diversos males (Caixeta, 2017) e da Arábia para o resto do mundo, e provavelmente daí o nome Arábica.

Na Europa, onde desenvolveram-se as cafeterias, o café chegou depois de 1615, e estava associado aos encontros sociais e à música. No Brasil, a planta foi cultivada pela primeira vez em 1727 no Pará, de onde foi levada para o Maranhão, em seguida para a Bahia e Rio de Janeiro, formando-se grandes cafezais nas matas da Tijuca por volta de 1760 (Caixeta, 2017).

No Estado do Espírito Santo a cultura do café arábica teve seu início na segunda década do século XIX, consolidando-se como importante elo da economia capixaba a partir de 1850, com o advento da imigração italiana e alemã (Nunez, 2016) e se constitui forte na economia até os dias de hoje.

A espécie *Coffea canephora* é originária especificamente da região entre Guiné e Congo, da costa oeste à região central do continente africano, em regiões de baixa altitude e temperaturas elevadas. Atualmente, *Coffea canephora* é cultivado na África Ocidental e Central, no sudeste da Ásia e em algumas regiões das Américas (Ferrão et al. 2017).

A variedade que mais ganhou espaço no Brasil, o Conilon, como é conhecido, tem como origem o grupo genético “Kouillow”, cujos genótipos

apresentam hábito de crescimento arbustivo, caules ramificados, folhas alongadas, florescimento precoce e tolerância à seca. (Francisco et al. 1999). Essa variedade também é reconhecida por café “Robusta”, nome sugerido por sua resistência às doenças das plantas, viabilizando seu cultivo em clima equatorial (Incaper, 2007).

O Espírito Santo foi o primeiro estado a iniciar o cultivo de café conilon no Brasil, os plantios iniciaram-se em 1912, sendo as mudas e sementes trazidas pelo então governador Jerônimo Monteiro. O primeiro município a realizar o plantio foi Cachoeiro de Itapemirim e posteriormente a variedade foi se espalhando pelo estado, ganhando força com a crise cafeeira na década de 60, tornando-se uma importante alternativa para os produtores como geração de renda (Merlo, 2012; Ferrão, 2017; Francisco et al. 1999).

A produção destas variedades no Espírito Santo ocorre em regiões com diferentes características de relevo e clima: Região Centro-Serrana, Nordeste, Noroeste e Sul-Caparaó. Destacando-se a região Centro-Serrana que, embora com altitudes mais elevadas, já é possível encontrar pequenos produtores da variedade conilon, fato que originou as comparações realizadas nos estudos desta tese, uma vez que as amostras foram coletadas no município sul-serrano de Venda Nova do Imigrante.

2.2 O processamento via-úmida do café

O uso da tecnologia via-úmida foi principalmente adotado nas regiões equatoriais do Brasil, onde há contínua precipitação durante o período de colheita, sendo consideradas impróprias ao processamento por via seca (Nobre et al., 2007; Malta et al., 2013; Santos; Chalfoun; Pimenta, 2009). A explicação de Quintero (1996), é que no caso do processamento por via seca nestas regiões, há maiores riscos de o café contrair fermentações indesejáveis, pois o fruto passa muito tempo em contato com a polpa e a mucilagem, que, por sua vez, representam uma barreira para o rápido declínio da umidade, a qual varia de 60% a 75% no início do processo. O elevado teor de umidade e a composição em açúcares de sua polpa, no estágio de maturação cereja, colocam o café como um fruto com todas as condições de perecibilidade, o que faz com que a qualidade do

café se encontra estreitamente relacionada com a eficiência do processamento e da secagem (Nobre et al., 2007).

Os processos metabólicos ocorrem de forma diferente no pós-colheita, dependendo do método de processamento que é empregado. A composição química dos grãos de café pode ser alterada, em virtude das alterações físicas, bioquímicas e fisiológicas que ocorrem durante o processamento e a secagem dos grãos (Dias et al., 2012). De acordo com Borém et al. (2006), no caso do Brasil, o processamento via-úmida pode ser entendido como três formas distintas:

- a) Removendo-se a casca e a mucilagem mecanicamente, denominando-se desmucilado;
- b) Remover apenas a casca e parte da mucilagem, com a secagem dos frutos com a mucilagem aderida ao endocarpo (pergaminho), denominando-se cereja descascado (CD);
- c) Removendo-se a casca mecanicamente e a mucilagem por meio de fermentação biológica, resultando no café despulpado.

Nos estudos desta tese, além dos métodos citados por Borém et al. (2006), um mosto foi preparado a partir do processo de patente *BR1020160040531*², com cultura de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e casca de café, conforme proposições sugeridas por Pereira et al. (2020).

2.2.1 O processo de fermentação dos cafés

A diversidade microbiana presente nos grãos de café depende de fatores ambientais como umidade, temperatura, época do ano, população do solo, variedade do café cultivado e forma de manejo da cultura conforme região de cultivo (Silva et al., 2000). Quando estes microrganismos atuam, eles podem promover ações fermentativas benéficas ou não à qualidade do café, e isto pode ocorrer na colheita, no processamento, na secagem, no armazenamento ou até na torrefação. No entanto, na maioria das vezes, este processo de fermentação

² Processo de patente depositado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI.

ocorre praticamente de forma concomitante com a colheita, segundo enfatiza Evangelista et al. (2014a). Os frutos de café ao serem processados permitem o surgimento de uma fermentação espontânea ou não-espontânea, onde o crescimento de microrganismos, especialmente bactérias e leveduras, é induzido pela presença de açúcares e pectinas na mucilagem.

De acordo com Pereira et al. (2014), Evangelista et al. (2014a, 2014b), Masoud et al. (2006), as fermentações espontâneas ocorrem durante o processamento via-úmida e via seca, em razão de uma gama de microrganismos presentes nos frutos, como as bactérias, as leveduras e fungos filamentosos. A função da fermentação é relativizada, muitas vezes, com o objetivo de degradação da mucilagem (apenas para a remoção dos açúcares presentes no pergaminho para facilitar a secagem do café), seja a fermentação em estado líquido, quando o café é processado por via-úmida (em tanques), seja por via seca, quando os frutos vão para a secagem natural.

Evidências recentes sugerem que os mecanismos pelos quais os microrganismos podem exercer impacto sobre o processamento de café passam pelos seguintes estágios: a degradação de materiais de celulose e mucilagem; gerando contribuições positivas e negativas para o sabor e aroma do café (Schwan; Fleet, 2015). Estes estágios evidenciam que a fermentação é um processo complexo, que envolve diversos fatores, com a ação de diferentes microrganismos, que podem atuar tanto na melhoria, quanto na perda da qualidade. Daí a importância em se conhecer melhor a ação da microbiota e dos processos de fermentação no decurso da produção de cafés especiais, tendo em vista promover melhorias de qualidade ao produto final.

Assim, nesta tese, as fermentações estudadas foram úteis na identificação de compostos químicos relacionados a atributos sensoriais que contribuem com melhor qualidade à variedade arábica, tornando-as promissoras, ou não, na busca por melhor qualidade da variedade conilon.

2.3 O procedimento de torra dos cafés

Condições ambientais e origem genética são fatores determinantes na composição química dos cafés, os quais, após a torra, definirão a qualidade sensorial da bebida. Entre esses compostos, destacam-se os constituintes

voláteis e os fenólicos (ácido clorogênico) que são responsáveis pelo produto final, influenciando em atributos sensoriais como cor, sabor e aroma (Pereira et al., 2010; Scholz et al., 2011). Estes compostos normalmente não estão presentes na matriz original, mas são produzidos durante o processo de torra, tornando o café um dos produtos mais modificados durante o processamento.

A temperatura e o tempo final de torra são variáveis importantes de serem controladas, uma vez que interferem na quantidade de calor transferida para os grãos e, conseqüentemente, na cor e reações químicas internas aos grãos, respectivamente. De acordo com Buffo e Cardelli-Freire (2004), a torra pode ser dividida em três fases:

- a) A fase inicial de secagem, onde a umidade é eliminada. Nesta fase o aroma do grão se equipara à massa crua do pão e a cor se torna amarelada;
- b) A fase real da torra, onde a composição química dos grãos é severamente modificada, formando centenas de compostos associados ao aroma e sabor do café;
- c) A fase final, usando ar ou água como agente de uma refrigeração rápida.

Em função das inúmeras modificações sofridas na segunda fase, para monitorar indiretamente o grau da torra, a *Specialty Coffee Association of America* – SCA e a empresa norte-americana *Agtron* criaram padrões aceitos internacionalmente e, portanto, adotados neste estudo.

2.4 Espectroscopia de infravermelho médio

A espectroscopia é uma técnica de medição que se baseia na absorção e emissão de energia eletromagnética pela matéria na região do espectro eletromagnético. A porção do espectro identificada por frequências de radiações eletromagnéticas com números de onda no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} é imperceptível pelo olho humano, e é conhecida como região do infravermelho. De acordo com Skoog et. al (2002), a faixa espectral do infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas: a do infravermelho próximo (NIR – *near*

infrared), médio (MIR – *middle infrared*) e distante (FIR – *far infrared*), como apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 1 – Classificação da região do infravermelho

Região	Região em comprimento de onda (μm)	Região em número de onda (cm^{-1})	Região em frequência (Hz)
Próximo (NIR)	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usado	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Fonte: Skoog, 1992.

Na região do MIR se encontra um grande número de pesquisas e aplicações, tendo em vista que apresenta uma grande quantidade de informações utilizadas para a caracterização funcional de compostos orgânicos (Skoog et al. 2002). As amostras utilizadas por esta técnica são normalmente pequenas, de processamentos rápidos e não destrutivos, o que provocou um avanço considerável da utilização da técnica em pesquisas nas áreas de alimentos e produtos agrícolas (Porep, 2015).

Estes fatos justificam o emprego da técnica no primeiro estudo apresentado nesta tese, em que o objetivo principal é identificar diferenças na composição química de duas variedades submetidas a quatro processamentos distintos, o que demandaria grandes amostras e maior tempo de execução por outra metodologia.

2.5 Métodos paramétricos e não-paramétricos de análises estatísticas

Para qualquer fenômeno estatístico estudado não se deve concluir sobre o conjunto completo de elementos associados ao fenômeno estudado (população), com base em uma amostra sem assumir uma margem de erro de estimação e sem estabelecer uma confiança dos resultados (Morettin, 2009).

O que permite inferir sobre uma população são os rigores da matemática que desenham os comportamentos dos estimadores sob funções de probabilidades que quantificam a proporção de vezes que determinados resultados ocorrem, as chamadas “Distribuições de Probabilidade”, “Modelos Probabilísticos” ou “Funções densidade de Probabilidade”. Porém, nem sempre pode adotar os modelos probabilísticos conhecidos na literatura para concluir sobre algum fenômeno na população, o que caracterizaria o emprego de técnicas estatísticas paramétricas, pois nem sempre estes fenômenos são explicados por algum parâmetro populacional, ou mesmo que sejam, podem acontecer casos em que os estimadores deste parâmetro não devem ser modelados por qualquer distribuição de probabilidade, ou função densidade de probabilidade, em decorrências de características dos dados originais. Nestes casos, a probabilidade ou confiança, ao se fazer inferência, dever vir de técnicas conhecidas como “não paramétricas” ou “de livre distribuição”.

De acordo com Siegel e Castellan (2006), as técnicas estatísticas não-paramétricas são técnicas que permitem testar outros tipos de hipóteses que não apenas sobre parâmetros populacionais e, a maior parte delas servem para pequenas amostras, aplicam-se a dados medidos em escala ordinal e algumas mesmo a dados em escala nominal (se baseiam nas distribuições de frequências dos valores observados ou em seus postos). Trawinski (2012) relata a necessidade da utilização de testes não-paramétricos, lembrando a teoria básica do Teorema Central do Limite (TCL) que é, em muitas vezes, admitida, mas não verificada.

Por outro lado, Nascimento (2018) destaca a importância do alinhamento entre a escolha de um teste mais rigoroso e o fenômeno estudado. Os trabalhos destes autores orientam a ser cuidadosos em relação às técnicas de análises, destacando-se a coerência entre o tipo de problema investigado e a escolha do método de análise. Embora existam diversos testes múltiplos paramétricos, para os quais poderia seguir as orientações de Nascimento (2018), neste trabalho, os princípios básicos como normalidade e homogeneidade de variâncias das amostras não foram atendidos em plenitude, o que levou a aplicar o teste de Kruskal Wallis e um teste de comparações múltiplas baseado na Diferença Mínima Significativa não paramétrica, ambos descritos em Siegel e Castellan (2006). Este último teste é uma inovação técnica em pesquisas de café, uma vez

que, existe uma tendência habitual de utilização de comparações múltiplas paramétricas nesta área. Contudo, nos estudos apresentados nesta tese, as técnicas não paramétricas são utilizadas para dados quantitativos que não atenderam a alguma exigência sobre parâmetros ou distribuições de probabilidade.

Além dos testes de hipóteses e correlação, a avaliação da concordância é bastante comum em análises com juízes, porém, são em maioria, para dados qualitativos. Siegel e Castellan (2006) trazem um bom resumo de coeficientes e testes aplicados, como o coeficiente **W** de concordância de Kendall e a estatística **K** de Kappa, os quais são de emprego elevado em trabalhos nas áreas sociais e humanas, mas se limitam a dados qualitativos ou a apenas dois juízes ou duas amostras.

Assim, para o segundo trabalho deste estudo, buscou-se uma técnica de análise de concordância para mais de dois Q-Graders ou duas amostras, que pudesse ser aplicada a dados quantitativos contínuos, justificando a utilização do Coeficiente de Correlação Concordância (Lin, 1989), simbolizado por ρ_c .

3. TRABALHOS

3.1 MID INFRARED SPECTROSCOPY FOR COMPARATIVE ANALYSIS OF FERMENTED ARABICA AND CONILON COFFEE³

RESUMO

O café é uma das bebidas mais consumidas e apreciadas em todo globo, onde o Brasil é o maior produtor, exportador e consumidor. Aliado a isso, a variedade de café conilon, quando comparada à variedade arábica, possui menor valor de mercado devido a diversos fatores, principalmente os associados à análise sensorial. Assim, neste estudo foram avaliadas técnicas de processamento de pós-colheita das variedades arábica e conilon, com o objetivo de identificar processos que agreguem qualidade, e conseqüentemente, valor à variedade conilon, baseando-se nos compostos químicos primários e secundários, equivalentes aos métodos convencionais que dão qualidade à variedade arábica. Para isso, amostras das duas variedades coletadas em regiões propícias do Estado do Espírito Santo foram submetidas a diferentes processamentos via-úmida (*Washed, Yeast fermentation, Fully-washed without yeast e Fully-washed with yeast*), que após fermentadas, torradas e moídas, foram analisadas por espectrometria no infravermelho. Os espectros obtidos foram separados em

³ Este trabalho faz parte da tese apresentada à UENF, publicado no periódico *Food Control* em setembro de 2020.

regiões espectrais, que foram comparadas por testes estatísticos específicos, os quais revelaram diferenças entre elas para as variedades e para processamentos. As diferenças, principalmente as associadas ao número de ondas, revelam diferentes compostos químicos, os quais foram identificados isolando as absorvâncias exclusivas de cada variedade. Assim, foi possível identificar o processamento *Yeast Fermentation* como o mais recomendado para a variedade conilon, considerando-se os compostos secundários obtidos associados à qualidade final dos cafés.

ABSTRACT

Coffee is one of the most widely consumed beverages in the world. When compared to the arabica variety, conilon coffee has a lower market value due to several factors, especially those related to sensory analysis. Thus, this study examined fermentation processing techniques for Arabica and Conilon coffees using medium infrared analyzes to identify differences in their chemical compositions, which suggested specific fermentation routines for each variety. The samples of both varieties, collected in proper regions of the Brazilian state of Espírito Santo, were subjected to different wet-processing methods (*Washed, Yeast fermentation, Dry fermentation, and Dry fermentation with yeast*). The obtained spectra were divided into spectral regions, which were compared by specific statistical tests that revealed differences between them for the varieties and processing methods. Yeast Fermentation demonstrated to be the most recommendable processing technique for the conilon variety, considering the obtained secondary compounds associated with final coffee quality.

INTRODUÇÃO

O Brasil possui dois gêneros principais na sua composição produtiva cafeeira, arábica e conilon, sendo o arábica responsável por 81% da área de plantio e o conilon com 19% (Conab, 2018). Estas duas espécies de café, além de serem as mais cultivadas, também são as que mais compõem bebidas à base de café no mundo (Hamdouche et al., 2016), elevando a demanda pelo produto e o aumento de sua produção. Contudo, de acordo com a OIC (Organização Internacional do Café), há um superávit estimado de 2,29 milhões de sacas no mercado global para o período de 2019, provocando queda dos preços para o produtor, além das diferenças entre valores de mercado das variedades associados às avaliações sensoriais por Q–Ggraders⁴, que identificam a qualidade final dos cafés notadamente inferior para a variedade conilon (Cheng, 2016). Sendo assim, desperta-se interesse em estudos que visem esclarecer a preferência do consumidor por uma ou outra variedade e se é possível aproximar suas qualidades finais (Miljkovic, 2019).

Nos mais recentes estudos (Cheng, 2016; Esteban–Diez, 2007; Craig, 2018) sobre as diferenças entre as variedades arábica e conilon, a espectroscopia no infravermelho se tornou uma grande aliada, tratando-se de uma técnica de medição de absorção de energia pela matéria na região do espectro eletromagnético, na qual as amostras podem ser utilizadas nas formas sólidas ou líquidas, podendo ser normalmente pequenas, e de processamentos rápidos e não destrutivos, o que provocou um avanço considerável de utilização desta técnica em pesquisas nas áreas de alimentos e produtos agrícolas (Porep, 2015). Isso torna a espectroscopia no infravermelho uma técnica vantajosa para análises de cafés, pois adequa-se particularmente, ao controle do processo de torrefação com respostas rápidas das análises, preparação reduzida ou até mesmo desnecessária das amostras, seja utilizado o café verde ou torrado (Santos et al., 2012).

⁴ São provadores e classificadores de café reconhecidos mundialmente pelo Coffee Quality Institute – CQI. (BSCA-2019).

Na perspectiva química, sabe-se que os índices de cafeína, ácidos clorogênicos e açúcares redutores são diferentes em função da genética das variedades arábica e conilon (Alonso-Salces et al., 2009; Liu et al., 2012; Wei et al., 2010; Pereira et al., 2010; Tfouni et al., 2012) e que a qualidade final do café está relacionada com os constituintes químicos dos grãos torrados, em razão da ampla interação química que ocorre durante os estágios de torrefação (Ribeiro, 2009). Os espectros de infravermelho do café contêm numerosas bandas de absorção que refletem sua grande complexidade química. Por outro lado, na perspectiva sensorial, sabe-se que os cafés da espécie *Coffea arabica* L. de regiões mais elevadas recebem melhores notas referentes ao sabor, ao aroma, à doçura e ao corpo, quando comparados aos cafés de regiões mais baixas (Da Silva Taveira et al., 2014; Pereira et al., 2018), onde se encontra uma maior concentração do café conilon.

Sobre a fermentação via úmida de cafés, diversos estudos avaliaram o impacto da ação de microrganismos na qualidade do café, com destaque para o estudo de Evangelista et al. (2015) e Pereira et al. (2019). Entretanto, existem vários relatos sobre o processo de fermentação de café arábica e faltam informações relacionadas a mudanças bioquímicas e à dinâmica microbiana durante a fermentação do café conilon (Velmourougane, 2013), interesse deste estudo.

Aliado à técnica de espectroscopia no infravermelho, ferramentas estatísticas de análises de dados são imprescindíveis em qualquer estudo de comparações de populações utilizando-se amostras. Neste caso, a variável envolvida é a absorbância (quantitativa), o que sugere técnicas de comparações de parâmetros ou de distribuições de frequências para as comparações das variedades e tratamentos (Siegel e Castellan, 2006).

Assim, este estudo apresenta uma abordagem analítica sobre dois grupos distintos de café, arábica e conilon, submetidos às mesmas formas de processamentos para verificar como as bandas de absorção são modificadas, em vista das diferentes práticas pós-colheita desempenharem um papel importante na preservação e melhoria da qualidade intrínseca do café (Hamdouche et al., 2016). Para Velmourougane (2013), existe um vasto campo para a melhoria da qualidade do copo, especialmente para o café conilon, através da adoção de condições de fermentação padrão. A partir da introdução desse tema, abre-se a

hipótese científica deste estudo: seria possível modificar a composição química do café arábica e do café conilon através das técnicas controladas de fermentação espontânea e induzidas?

Foi compreendido que esta pesquisa demonstra como a fermentação induzida com culturas de leveduras é capaz de criar rotas metabólicas que aproxime o café conilon (*Coffea Canephora* PIERRE) do café arábica (*Coffea Arábica* L.) elevando assim, a curva de qualidade do café conilon.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo das amostras: processamento por via-úmida

As matérias-primas selecionadas para realização dos experimentos foram compostas por cafés da espécie *Coffea arabica* L., da variedade Catuaí Vermelho 44 e *Coffea canephora* PIERRE, da variedade Conilon Vitória. Ambas foram processadas conforme as mesmas especificações: polpa de café, casca oriunda do descascamento, água e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). Foram colhidos 20 kg de café por parcela experimental em ambos os experimentos, apresentando 95 % de frutos maduros e, após a colheita, os frutos foram processados de acordo com os métodos estabelecidos (SCA – Specialty Coffee).

Dos quatro métodos propostos, um mosto foi preparado a partir do processo de patente BR1020160040531⁵, com cultura de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e casca de café, conforme proposições sugeridas por Pereira et al. (2020).

Os quatro métodos tiveram os seguintes processos:

- a) Método 1: mosto de fermentação com água (*washed*), 20 kg de café cereja descascado (polpa), 5 kg de casca e 5 litros de água;

⁵ Processo de patente depositado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI.

- b) Método 2: mosto de fermentação com cultura *starter* de levedura (*Yeast fermentation – Saccharomyces cerevisiae*), na proporção de 1% (⁶p/v) do mosto, 20 kg de café cereja descascado (polpa), 5 kg de casca, 5 litros de água;
- c) Método 3: mosto de fermentação a seco (*fully washed without yeast*), 20 kg de café cereja descascado (polpa) e 5 kg de casca, sem água adicional ao processo;
- d) Método 4: café descascado sem retirada da mucilagem (*fully washed with yeast*), 20 kg de café cereja descascado (polpa) e 5 kg de casca, sem água adicional ao processo.

Para a realização dos experimentos, os mostos dos métodos 1 e 2 receberam adição de água ao processamento na temperatura de 38 °C, com adaptação aos métodos de Pereira et al. (2015) e permaneceram imersos em tanques de fermentação no Laboratório de Análise e Pesquisa em Café – LAPC, do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), *campus* Venda Nova do Imigrante, por 36 horas. O mosto do método 3 recebeu apenas casca, oriunda do processamento via-úmida e ficou em processo de fermentação por 36 horas, já o mosto do método 4 foi levado para a secagem em terreiro coberto imediatamente após o descascamento.

Após o período de fermentação, os mostos 1, 2 e 3 foram lavados e levados para a secagem em terreiro coberto e suspenso durante o intervalo de 15 dias corridos. Os métodos empregados no processamento via-úmida foram realizados de acordo com Pereira et al. (2018) e Pereira et al. (2020).

Processo de torrefação das amostras

As amostras foram preparadas no LAPC, do Instituto Federal do Espírito Santo, *campus* Venda Nova do Imigrante, respeitando a metodologia da *Specialty Coffee Association* (SCA). Para o processo de torra, foram admitidos cafés com 100% de peneira 16 up para o café arábica e peneiras 15 up para o café conilon, cujas amostras foram processadas utilizando o torrador Laboratto TGP-2, com

⁶ Parte por volume (quantidade de microrganismo em função do mosto).

acompanhamento do conjunto de discos Agtron–SCA, e o ponto de torra destas amostras situou-se entre as cores determinadas pelos discos #65 e #55, para cafés especiais (SCAA, 2013).

As torras foram executadas com 24 horas de antecedência à análise sensorial e a moagem respeitou o tempo de 8 horas de descanso após a torra. Todas as amostras foram torradas entre 9 e 10 minutos e, após a torra e o resfriamento, as amostras permaneceram lacradas, conforme a metodologia de análise sensorial estabelecida pela SCA.

As amostras de cafés foram moídas com moedor elétrico Bunn G3, com granulometria média/grossa. Cada lote de café foi degustado com 5 xícaras, sendo adotada a concentração ótima de 8,25 gramas de café moído em 150mL de água, em conformidade com o ponto médio do gráfico de equilíbrio, ótimo para obtenção do *Golden Cup* (SCAA, 2013). O ponto de infusão de água foi obtido após a água atingir 92–95 °C. Os Q–Graders iniciaram as avaliações quando a temperatura das xícaras atingiu os 55 °C, respeitando o tempo de 4 minutos para a degustação após a infusão.

Análises de Infravermelho

Os espectros das amostras de café torrado e moídas em granulometria fina foram obtidos em um espectrômetro modelo Cary 630 FTIR do fabricante Agilent Technologies, em um acessório ATR (Reflexão Total Atenuada do inglês, *attenuated total reflectance*) de diamante com ângulo de reflexão de 45°, 1 mm de diâmetro, 200 μm de área ativa e aproximadamente 2 μm de profundidade de penetração na amostra, utilizando um detector de reflectância de Seleneto de Zinco (ZnSe). Os espectros de infravermelho médio das amostras foram obtidos como a média de 256 varreduras consecutivas, com resolução de 1 cm^{-1} na faixa de número de ondas de 4000 a 630 cm^{-1} , ou seja, na região do espectro eletromagnético Médio (MIR – do inglês, *Middle Infrared*), tendo em vista que esta região espectral apresenta uma grande quantidade de informações que podem ser utilizadas para a caracterização funcional de compostos orgânicos (Skoog et al., 2002), atendendo a SPME (Solid phase microextraction, Pawliszyn, 1998), técnica

de preparo de amostras que vem apresentando bons resultados em análises de café (Ribeiro et al., 2009; Risticovic et al., 2008).

Análises estatísticas

Para fins de comparações estatísticas entre as variedades, foram utilizados os resultados das análises de infravermelho provenientes das amostras avaliadas sensorialmente por Q-Graders, sendo assim, esta é uma primeira análise do conjunto de dados, não fazendo uso de todos os resultados sensoriais.

Nesta etapa do estudo foram utilizados os desvios médios das absorvâncias de cada amostra em seis (6) regiões espectrais, G1– G6, definidas por intervalos de números de ondas de 600 cm^{-1} , salvo o grupo G1, para o qual a amplitude é de 400 cm^{-1} , resultando nos seguintes grupos e intervalos – G1: 600 a 1000 cm^{-1} , G2: 1000 a 1600 cm^{-1} , G3: 1600 a 2200 cm^{-1} , G4: 2200 a 2800 cm^{-1} , G5: 2800 a 3400 cm^{-1} e G6: 3400 a 4000 cm^{-1} . Estes intervalos foram definidos visualmente de forma a abranger os comprimentos de ondas com maiores dispersões dos espectros (Figura 1).

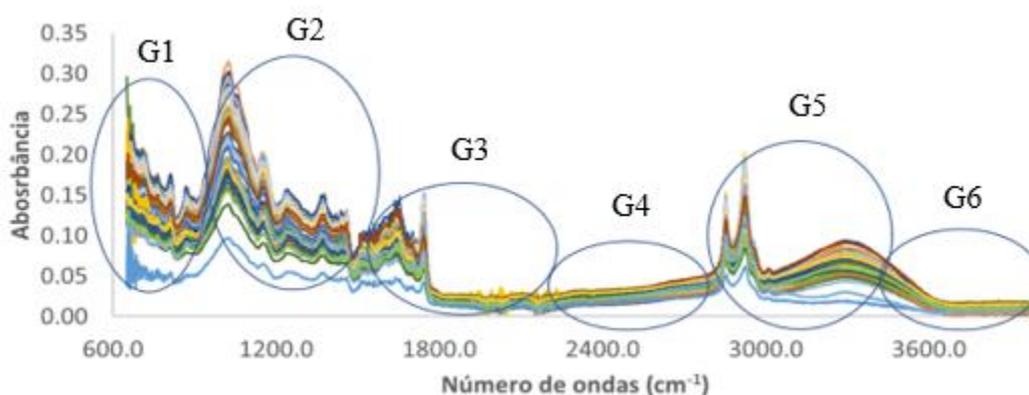


Figura 1 – Espectros com todos os tratamentos para os cafés Arábica e Conilon.

Os dados apresentados na Figura 1 se referem aos espectros na região do infravermelho médio de 120 amostras, entre as quais 60 são do café arábica e 60 do café conilon. Observa-se que há diferentes espectros em toda amplitude do

infravermelho, indicando haver diferentes compostos químicos na composição dos cafés ao longo do número de ondas (Silverstein e Webster 1998).

Como as absorvâncias são quantitativas contínuas, as comparações foram realizadas por testes de hipóteses sobre as médias dos grupos comparados. Contudo, optou-se por comparar as médias dos desvios médios (D_M), objetivando minimizar as perdas de informações espectrais que ocorreriam ao comparar os grupos pelas médias dos dados originais. O Desvio Médio é uma medida estatística definida como a média dos desvios em seus valores absolutos, ou seja,

$$D_M = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{X}|}{n},$$

para x_i os valores de absorvâncias da amostra “ i ”, \bar{X} a média de suas absorvâncias e “ n ” o número de espectros das amostras. Trata-se, então, de um resumo das distâncias entre as absorvâncias e a absorvância média de cada amostra no intervalo de número de ondas definido. Esta técnica dispensa os pré-processamentos como os indicados por Ferreira (2015), por diluir possíveis variações indesejáveis na amostra, indicando assim uma simplificação do processo de análise dos dados.

As comparações das regiões espectrais entre as variedades preconizam um teste de distribuição de probabilidades dos dados, indicando a utilização de técnicas paramétricas ou não paramétricas de análises estatísticas. Para esta análise foi utilizado o teste de Kolmogorov Smirnov (Siegel e Castellan, 2006), que identifica a aderência dos dados à distribuição de probabilidade de interesse, neste caso, a Normal.

O teste de Kolmogorov Smirnov, utilizado como teste de aderência, compara a distribuição de frequência relativa acumulada dos dados observados, $S_N(X_i)$, com a distribuição de frequência relativa acumulada que é obtida a partir da distribuição da probabilidade teórica acumulada hipotética, $F_0(X_i)$. Assim, quando a hipótese nula sob a distribuição teórica for verdadeira, espera-se que as diferenças entre $F_0(X_i)$ e $S_N(X_i)$ sejam pequenas e dentro de um limite de erros aleatórios (Siegel e Castellan, 2006) e a estatística de teste é definida por

$$D = \max |F_0(X_i) - S_N(X_i)|,$$

onde D o desvio máximo, com $i = 1, 2, \dots, N$, onde N é o número de elementos da amostra. A distribuição amostral de D sob H_0 é conhecida e seus valores para determinadas significâncias α dependem do tamanho da amostra, N , e estão tabeladas em diversas literaturas da área, como por exemplo (Siegel e Castellan, 2006).

Para comparar duas populações apenas, variedades arábica e variedade conilon, foi utilizado o teste t-Student (Morettin e Bussab, 2010), uma vez que o teste preliminar de Kolmogorov Smirnov não foi significativo, ou seja, os desvios médios das absorvâncias aderem ao modelo normal de probabilidade.

O teste de Mann Whitney é um teste não paramétrico de comparação de duas populações independentes. Foi utilizado para comparar as distribuições das notas globais das variedades, uma vez que estas não apresentaram distribuição normal de probabilidade pelo teste de Kolmogorov Smirnov. A estatística do teste de Mann Whitney se aproxima de uma normal padronizada e assume a forma:

$$z = \frac{U - \frac{n_1 \cdot n_2}{2}}{\sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (n_1 + n_2 + 1)}{12}}}$$

onde n_1 e n_2 são os tamanhos das amostras das duas populações independentes 1 e 2, $\sum R_1$ a soma dos postos da amostra de 1 e $\sum R_2$ a soma dos postos da amostra de 2, $U=U_1$, onde $U_1 = \sum R_1 - \left[\frac{n_1(n_1+1)}{2} \right]$, se $n_1 = n_2$. Se $n_1 \neq n_2$, $U = \min\{U_1, U_2\}$ onde $U_2 = \sum R_2 - \left[\frac{n_2(n_2+1)}{2} \right]$ (Vieira, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo a nota global das variedades de café foram comparadas com o intuito de confirmar a diferença sensorial entre elas identificada por Q-

Graders. Nesta comparação o café arábica apresentou média de 86,4 pontos com desvio padrão de 1,2, e o café conilon apresentou média de 80,8 com desvio padrão de 0,7. A diferença entre as notas foi estatisticamente significativa, com nível descritivo ⁷ $p=0,000$, pelo teste não-paramétrico de Mann Whitney. Isto reforça a condição de diferença sensorial entre os gêneros, indicando que, normalmente, o café arábica tem um valor de mercado mais alto, quando comparado ao conilon, pois é mais apreciado pelo consumidor, sendo considerado de melhor qualidade (Batista Ribeiro et al., [s.d.]; Craig, 2018; Caldarelli, 2019).

A investigação sobre a diferença entre as notas totais das variedades requer um estudo de comparações múltiplas não desenvolvido neste trabalho, e que será tratado em estudo futuro considerando os quatro tratamentos desenvolvidos. A avaliação prévia, da qual se trata este artigo, tem o objetivo de investigar a composição química exclusiva de cada variedade em virtude das diferenças sensoriais existentes.

As comparações estatísticas das variedades nos grupos indicaram diferenças precursoras de presença de determinado composto químico para os intervalos de números de ondas nos quais os testes foram significativos, pois havendo diferenças entre as médias dos desvios das absorbâncias, significa que existem valores discrepantes em alguma variedade provocando as diferenças nos grupos. Essas absorbâncias podem ser influenciadoras na presença de compostos químicos e conseqüentemente compostos secundários, associados a alguma característica sensorial de ambas as variedades, de apenas uma ou de nenhuma delas.

Os gráficos (a) e (b) da Figura 2 representam os espectros de infravermelho das variedades arábica e conilon, respectivamente; e mostram que, em geral, há semelhanças nos espectros de ambas as variedades. No entanto, é possível visualizar uma maior compactação na distribuição das absorbâncias na variedade arábica (Figura 2a). Esta diferença foi identificada pelo teste de médias dentro de cada grupo e tratamento.

⁷ é a probabilidade de rejeição da hipótese nula com base na estatística calculada.

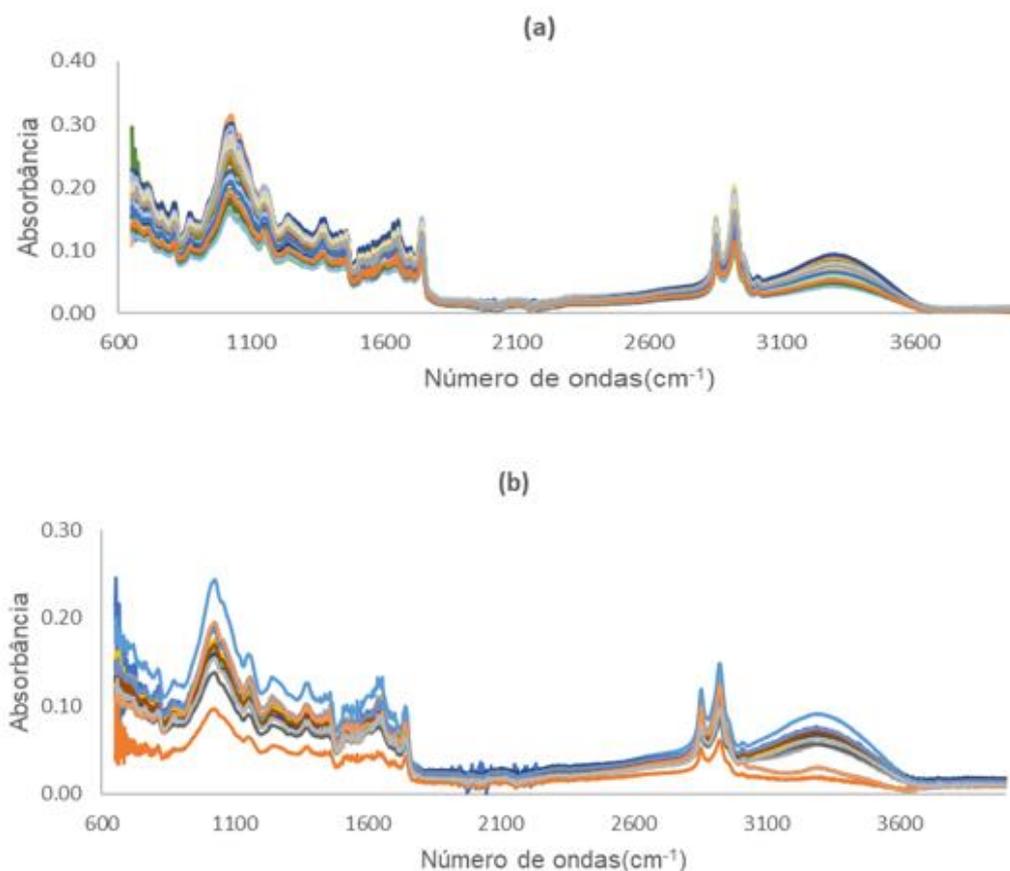


Figura 2 – Espectros com todos os tratamentos para os cafés arábica(a) e conilon(b).

Resultados de testes estatísticos

Antes dos testes de médias nos grupos e do diagnóstico de presença de compostos químicos nas variedades, foi aplicado o teste preliminar de Kolmogorov Smirnov – KS (Siegel e Castellan, 2006) para a Distribuição de Probabilidade dos desvios médios, o que revelou aderência dos dados à Distribuição Normal de probabilidade. A não significância do teste KS permitiu a comparação de médias dos dados pelo teste paramétrico t–Student, já que o interesse é a comparação de duas populações, as variedades arábica e a conilon.

O teste t–Student foi aplicado admitindo-se variâncias iguais, comparando as variedades nos seis (6) grupos de desvios médios e para cada tratamento. Através dos dados demonstrados na Tabela 1, observa-se que apenas o grupo G4, para número de ondas entre 2200 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} , não

apresentou diferenças entre as médias dos desvios médios, o que desqualifica um teste dois a dois, fato corroborado pela ausência de dispersão de absorvâncias.

Tabela 1 – Comparação das variedades em cada tratamento pelos desvios médios

<i>Tratamentos</i>	<i>Significâncias – p – nos grupos</i>					
	G1	G2	G3	G4	G5	G6
<i>M1: Washed</i>	0,132	0,014	0,036	0,482	0,099	0,045
<i>M2: Yeast fermentation</i>	0,021	0,001	0,023	0,536	0,001	0,375
<i>M3: Fully-washed without yeast</i>	0,011	0,004	0,004	0,141	0,001	0,099
<i>M4: Fully-washed with yeast</i>	0,007	0,002	0,004	0,665	0,071	0,034

Teste *t-Student* com variâncias assumidas iguais. Significância adotada: $p \leq 0,05$.

Em todos os grupos de números de ondas, exceto o grupo G4, as variedades arábica e conilon diferem pelos desvios médios das absorvâncias: no grupo G1, todos os tratamentos, salvo o *Washed*, nos grupos G2 e G3 todos os tratamentos, no grupo G5 nos tratamentos “*Yeast fermentation*” e “*Fully-washed without yeast*” e no grupo G6 nos tratamentos “*Washed*” e “*Fully-washed with yeast*”, caracterizando diferentes compostos químicos em grupos e tratamentos diferentes (Tabela 1).

O grupo G4 não apresentou diferença significativa entre as absorvâncias pelo teste *t-student* ($p > 0,05$ para todos os tratamentos) (Tabela 1), além disso, essa região espectral não apresentou sinais expressivos e o grupo G6, com número de ondas entre 3400cm^{-1} e 4000cm^{-1} , embora tenha apresentado diferença significativa entre as variedades para os tratamentos *Washed* e *Fully-washed with yeast*, não foi avaliado pelo fato de que os sinais nele presentes também estavam presentes no grupo G5, cujo número de ondas está entre 2800cm^{-1} e 3400cm^{-1} , o que levaria às mesmas conclusões.

Identificação dos compostos químicos

Nos grupos e tratamentos com diferenças significativas ($p \leq 0,05$), exceto os grupos G4 e G6, foram estudadas as distribuições de frequências das absorvâncias em ambas as variedades, arábica (a) e conilon (b), com o objetivo de isolar faixas de número de ondas exclusivas de cada uma. Sendo assim, uma análise descritiva (com mínimos e máximos) das distribuições de frequências das absorvâncias nos grupos G1, G2, G3 e G5 para os quatro processos de fermentação, mostrou os intervalos com intersecções vazias de cada variedade, ou seja, os intervalos com absorvâncias de apenas uma variedade. As distribuições são apresentadas nas Figuras 3 a 6 como forma de visualização dos mínimos e máximos, os quais foram precisamente identificados computacionalmente.

Distribuições no grupo G1

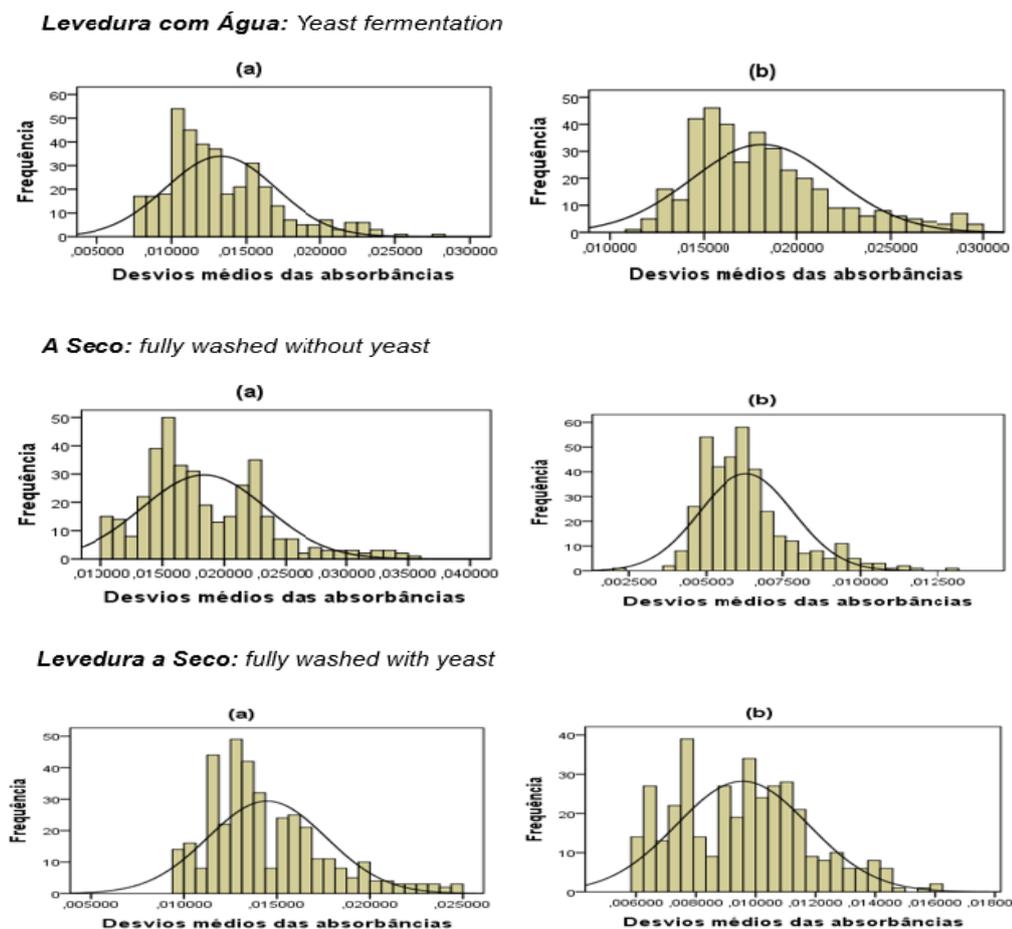


Figura 3 – Distribuição de frequências nos processos significativos entre as variedades para número de ondas no intervalo $[600\text{cm}^{-1}; 1000\text{cm}^{-1}]$.

Distribuições no grupo G2

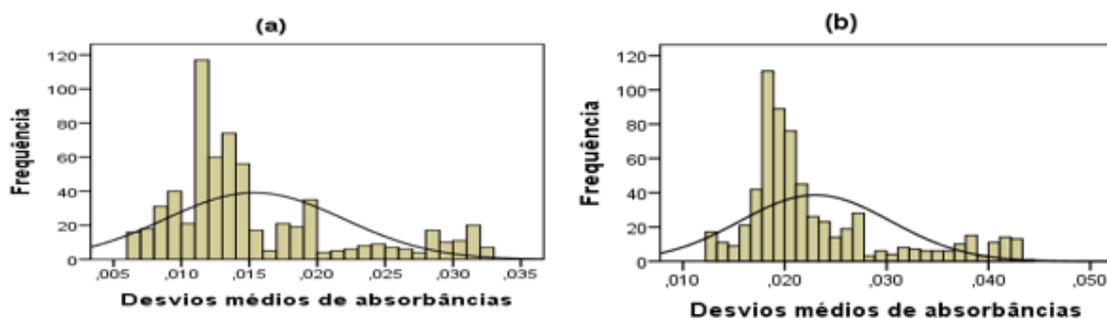
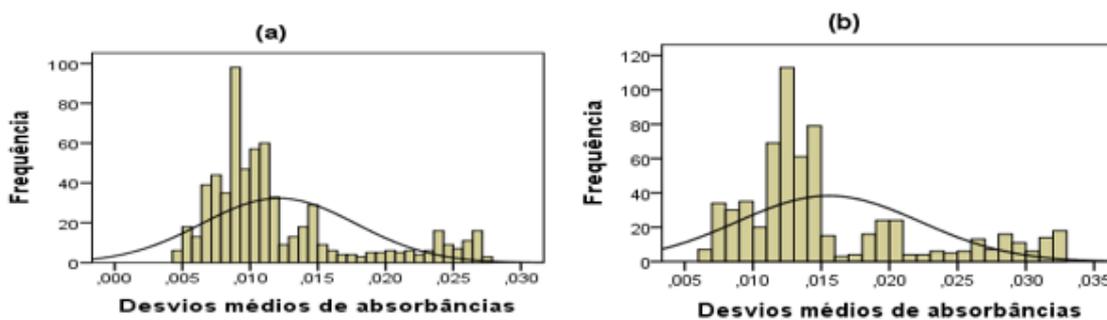
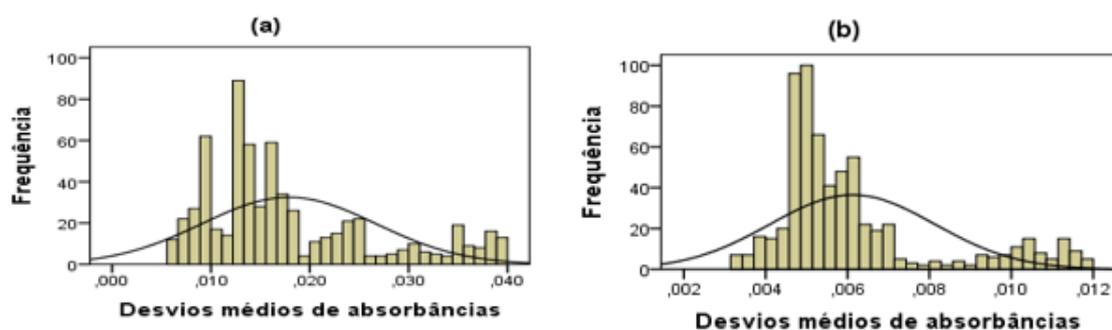
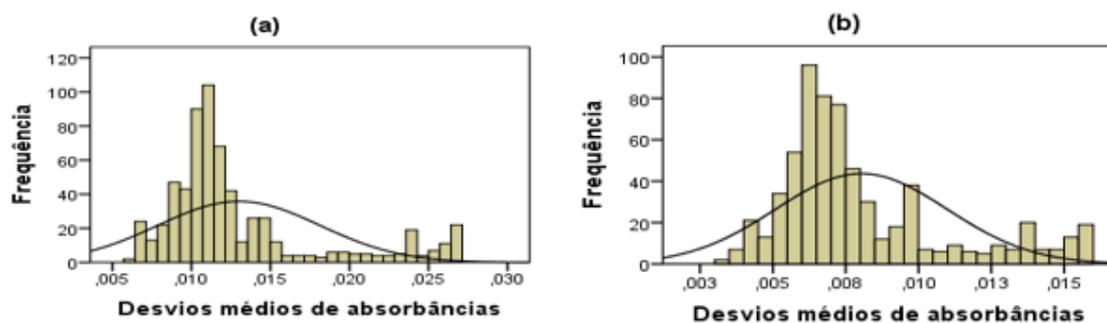
Fermentação com água: Washed**Levedura com água: Yeast fermentation****A Seco: fully washed without yeast****Levedura a Seco: fully washed with yeast**

Figura 4 – Distribuição de frequências nos processos significativos entre as variedades para número de ondas no intervalo $[1000\text{cm}^{-1}; 1600\text{cm}^{-1}]$.

Distribuições no grupo G3

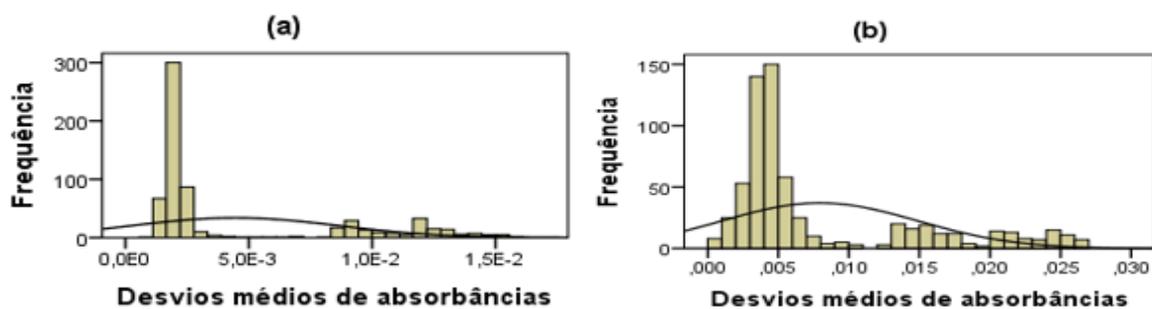
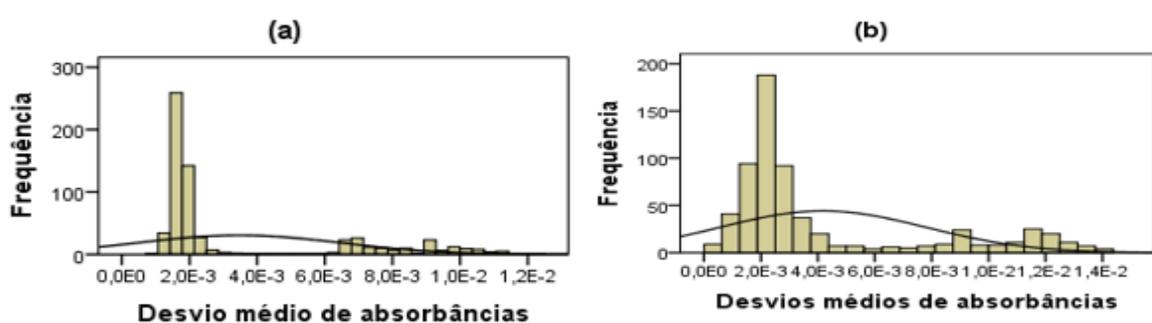
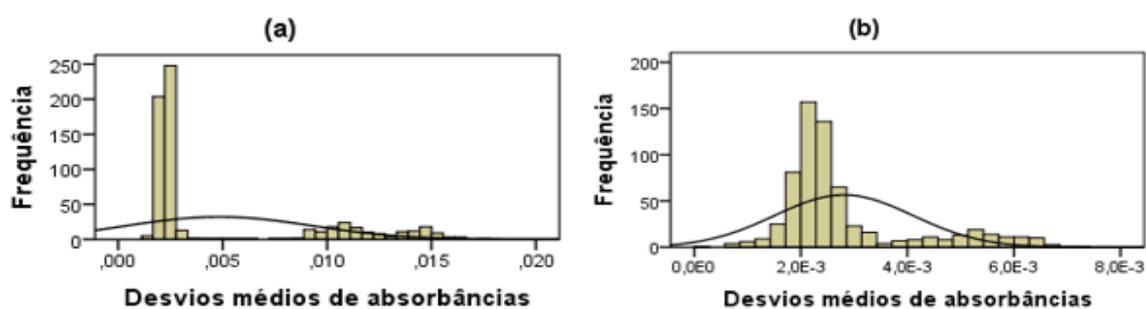
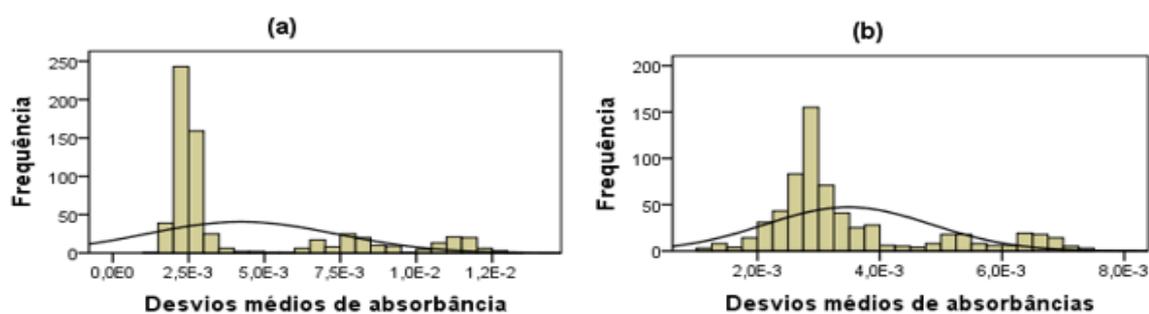
Fermentação com água: *Washed***Levedura com água: *Yeast fermentation*****A Seco: *fully washed without yeast*****Levedura a Seco: *fully washed with yeast***

Figura 5 – Distribuição de frequências nos processos significativos entre as variedades para número de ondas no intervalo $[1600\text{cm}^{-1}; 2200\text{cm}^{-1}]$.

Distribuições no grupo G5

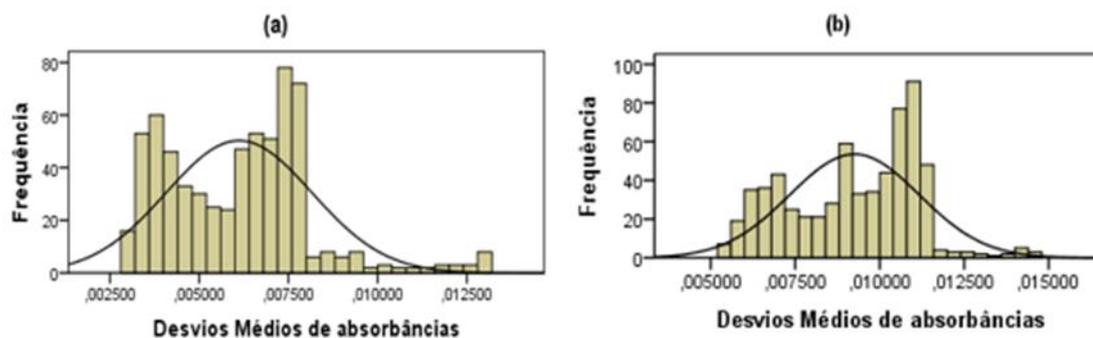
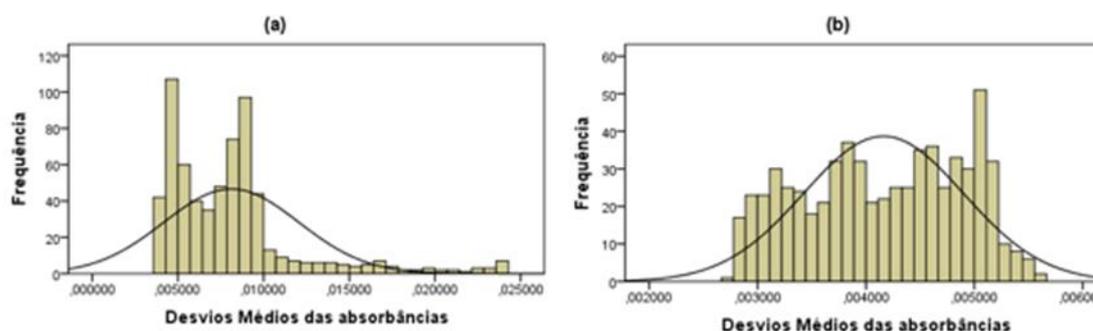
Levedura com água: *Yeast fermentation***A Seco:** *fully washed without yeast*

Figura 6 – Distribuição de frequências nos processos significativos entre as variedades para número de ondas no intervalo $[2800\text{cm}^{-1};3400\text{cm}^{-1})$.

Uma forma mais sucinta e didática de visualizar as intersecções vazias de intervalos de números de ondas é apresentado na Figura 7, em que foi adotado um intervalo de número de ondas de 400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} como exemplo. Os pontos entre os valores mínimos e máximos das absorbâncias são médias dos desvios médios e desempenham um papel meramente ilustrativo neste exemplo. Assim, cada intervalo de número de ondas, com as diferenças estatísticas significativas, pode ser representado como o intervalo da Figura 7.

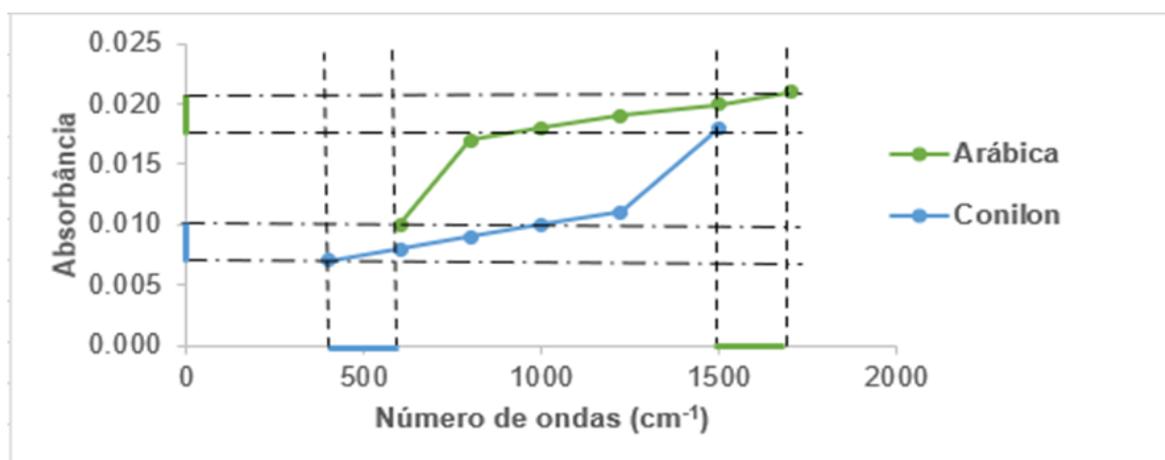


Figura 7 - Identificação de número de ondas com espectros exclusivos de cada variedade no intervalo [400 cm⁻¹; 1700 cm⁻¹].

No exemplo da Figura 7, os valores nos intervalos [Mínimo; Máximo]⁸, limitam as absorbâncias que aparecem exclusivamente em cada variedade. Para a variedade arábica a absorbância mínima é de 0,010 e a máxima de 0,021, enquanto para a conilon, a mínima é de 0,007 e a máxima 0,018. Assim para o número de ondas entre 400 e 600 cm⁻¹ (segmento “azul” no eixo horizontal) há absorbâncias apenas para a variedade conilon (segmento “azul” no eixo vertical) e entre 1500 e 1700 cm⁻¹ (segmento “verde” no eixo horizontal) há absorbâncias apenas para a variedade arábica (segmento “verde” no eixo vertical).

Estes resultados indicam uma nova abordagem para classificar e discriminar grupos químicos em função de diferentes matrizes genéticas para o café arábica e o café conilon com aplicação do MIR–infrared, corroborando com os resultados de (Santos et al., 2015), onde os autores indicaram a adequação da espectroscopia em NIR–infrared para identificar importantes propriedades químicas do café.

As regiões ou intervalos de números de ondas visualizados nas Figuras de 3 a 6, foram responsáveis pela diferenciação das duas variedades identificadas e apresentadas na Tabela 2.

⁸ Estes intervalos foram gerados dentro de cada grupo estudado e para todos os tratamentos.

Tabela 2 – Regiões responsáveis pela diferenciação dos cafés para cada tratamento (número de ondas em cm⁻¹)

<i>Intervalos</i>	<i>Washed</i>		<i>Yeast fermentation</i>		<i>Fully-washed without yeast</i>		<i>Fully-washed with yeast</i>	
	<i>Arábica</i>	<i>Conilon</i>	<i>Arábica</i>	<i>Conilon</i>	<i>Arábica</i>	<i>Conilon</i>	<i>Arábica</i>	<i>Conilon</i>
G1	–	–	767 – 808* 817 – 933	650 – 700 950 – 1000	650 – 825* 850 – 1000	650 – 1000*	640 – 700 820 – 880 900 – 920 960 – 1000	650 – 883,3* 916,7 – 966,7* 983,3 – 1000
G2	1286 – 1357* 1386 – 1600*	1000 – 1085	1475 – 1510* 1550 – 1570*	1000 – 1070	1000 – 1480*	1167 – 1600*	1000 – 1105	1325 – 1350 1400 – 1600*
G3	–	1600 – 1710* 1730 – 1750 1950 – 2100 2150 – 2200	–	1600 – 1667* 1733 – 1750* 1900 – 2200	1600 – 1758*	1980 – 1990 2000 – 2040	1600 – 1708* 1733 – 1750*	1950 – 2050 2150 – 2200
G5	–	–	2800 – 2840* 2960 – 3140*	2900 – 2967 3200 – 3367*	2825 – 2975 3125 – 3400*	2800 – 2850* 2867 – 2900 2950 – 3117*	–	–

(*) Resultados também encontrados por Silverstein e Webster (1998) e (Parikh, 1974).

Analisando os resultados para o grupo G1, no intervalo de 650 a 900 cm^{-1} , absorções largas e moderadamente intensas sugerem a presença de dímeros de ácidos carboxílicos, de amins ou amidas, indicando a presença de moléculas de aminoácidos e proteínas. Estes resultados também corroboram com Lee et al. (2016), os quais, embora utilizando café verde, verificaram que a fermentação provoca alterações nos perfís voláteis e não-voláteis dos cafés torrados, correspondendo à maior degradação de aminoácidos. Nesta região espectral, os compostos foram identificados na variedade arábica para os tratamentos *Yeast fermentation* e *Fully-washed without yeast*, já para a variedade conilon foram detectados pelo tratamento *Fully-washed with yeast*. Além desses grupos, pode ainda apontar a presença de absorções devido a alcenos entre 900 e 1000 cm^{-1} para as duas variedades.

Observando-se o grupo G2, é possível perceber que para os tratamentos Washed, Yeast fermentation e *Fully-washed with yeast* a região com sinais significativos é a de número de ondas entre 1000 e 1300 cm^{-1} , a qual caracteriza bandas de ligações do tipo C–O presente em álcoois e ligações C–N presentes em amins, tendo maior contribuição na variedade conilon, enquanto que para o tratamento *Fully-washed without yeast* a maior contribuição está na variedade arábica.

Ligações C–O podem estar relacionadas a moléculas de açúcar, além de ácidos carboxílicos que são chamados de ácidos clorogênicos no café e ligações C–N estão presentes em aminoácidos e proteínas. O intervalo de 1375 a 1600 cm^{-1} caracteriza a cadeia carbônica abrangendo dobramentos CH_3 (1375 a 1450 cm^{-1}), dobramentos CH_2 (1465 cm^{-1}) e cadeias aromáticas (1475 a 1600 cm^{-1}).

Além desses grupamentos citados destaca-se ainda o intervalo de 1550 a 1640 cm^{-1} referentes a amins primárias e secundárias, confirmando as moléculas de aminoácidos. Estas ligações também foram observadas por Alves e Pessoa et al. (2018), onde identificaram que cafés conilon cultivados ao sol apresentaram maiores intensidades de absorção por FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) que os cultivados a sombra, em consórcio com plantas maiores.

O grupo G3 se destaca principalmente por bandas de estiramento C=O, no intervalo de 1700 a 1750 cm^{-1} , presente nas carbonilas de várias funções

orgânicas, dentre elas aldeídos e ácidos carboxílicos, ligações estas também identificadas nos cafés conilon por Alves e Pessoa et al. (2018). Os tratamentos *Washed* e *Yeast fermentation* têm essa região em destaque na variedade conilon, enquanto os tratamentos *Fully-washed without yeast* e *Fully-washed with yeast* se destacam na variedade arábica. Novamente, confirmando que a fermentação atua como parâmetro de modificação do agrupamento químico com aplicação do MIR, tendo em vista que estes resultados foram relativamente identificados por Tavares et al. (2012), onde estudaram a adulteração de cafés torrados. Ainda no grupo G3 pode citar sinais de 1600 a 1680 cm^{-1} com comportamento semelhante ao observado para as carbonilas, e bandas nessa região caracterizam alcenos referentes aos lipídios do café, presentes nos óleos, uma vez que são formados por ácidos graxos insaturados.

O grupo G5 não apresentou regiões específicas em destaque para cada variedade de café nos tratamentos *Washed* e *Fully-washed with yeast*, isso pode ser explicado pelo fato de toda a região selecionada ter igual importância na diferenciação para esses tratamentos.

Nos tratamentos *Yeast fermentation* e *Fully-washed without yeast* alguns intervalos de número de onda se destacaram, dos quais pode-se citar o intervalo de 2850 a 3000 cm^{-1} presentes em ambas as variedades, com bandas referentes a estiramentos de alcanos caracterizando as cadeias carbônicas formadoras dos compostos presentes no café, porém pode destacar nesse intervalo a faixa de 2800 a 2900 cm^{-1} , referente a aldeídos, que está presente apenas no café arábica para o tratamento *Yeast fermentation*. Aldeídos também foram observados por Junqueira & Pereira et al. (2019), em cafés colombianos processados por fermentação controlada e, posteriormente, analisados por cromatografia líquida, gasosa e espectrometria de massa.

A região de 3000 a 3150 cm^{-1} , com destaque no arábica do tratamento *Yeast fermentation* e no conilon do tratamento *Fully-washed without yeast*, caracteriza estiramentos de alcenos e grupos aromáticos.

Bandas na região de 3200 a 3400 cm^{-1} , presentes na variedade conilon para o tratamento *Yeast fermentation* e no arábica para o tratamento *Fully-washed without yeast*, indicam interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio, realizadas por moléculas que apresentam grupos OH e acentuadas pela presença de H_2O . Confirmando a ação da hidrólise na fermentação com

água, tendo em vista que Muharja et al. (2018) comprovaram hidrólise enzimática na fermentação de casca de coco.

Para finalizar, pode-se destacar bandas em 3400 cm^{-1} referentes à ligação O–H, confirmando a presença de açúcares e ácidos carboxílicos. Vale ressaltar que números de ondas identificados nos grupos conferem com números de ondas identificados por Silverstein e Webster, 1998, atestando a existência de diferentes compostos quando os testes de significâncias entre as variedades forem significativos. Ou seja, os desvios médios atuaram como uma técnica de redução dos dados e auxiliados pelos testes de hipótese paramétricos e não-paramétricos, foram suficientes para diagnosticar a presença de compostos químicos nas variedades.

Os resultados da identificação dos compostos por região espectral (grupos), por variedade e tratamentos são apresentados na Tabela 3, onde se resumem os compostos e os processos que contribuem para eles em cada variedade.

Tabela 3 - Compostos originados por cada tratamento e variedade nas regiões espectrais

Região espectral	G1: 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}	
Compostos	Dímeros de ácidos carboxílicos, amins ou amidas, aminoácidos e proteínas.	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Yeast fermentation Fully-washed without yeast	Fully-washed with yeast
Região espectral	G2: 1000 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}	
Compostos	Ligações C–O e C–N	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Fully-washed without yeast	Washed Yeast fermentation Fully-washed with yeast
Região espectral	G2: 1000 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}	
Compostos	Desdobramentos CH_3 , CH_2 , Cadeias Aromáticas, Amins primárias e secundárias.	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Washed Yeast fermentation	Fully-washed without yeast

		Fully-washed with yeast
Região espectral	G3: 1600 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}	
Compostos	C=O em Carbonilas e Alcenos.	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Fully-washed without yeast Fully-washed with yeast	Washed Yeast fermentation
Região espectral	G5: 2800 cm^{-1} a 3400 cm^{-1}	
Compostos	Aldeídos	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Yeast fermentation Fully-washed without yeast	Ausente
Região espectral	G5: 2800 cm^{-1} a 3400 cm^{-1}	
Compostos	Alcenos e Grupos Aromáticos	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Yeast fermentation	Fully-washed without yeast
Região espectral	G5: 2800 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} (em 3400 apenas p/ arábica)	
Compostos	Ligações OH	
Variedades	Arábica	Conilon
Processamentos	Fully-washed without yeast	Yeast fermentation

Neste capítulo o interesse se concentrou em identificar compostos químicos presentes nas variedades dentro das regiões espectrais (grupos) definidas visualmente pelas dispersões dos espectros. Os intervalos de números de ondas de cada região que identificaram os compostos exclusivos de cada variedade estão definidos na literatura (Silverstein e Webster, 1998; Parikh, 1974). A utilização dos desvios médios das absorvâncias como variável de comparações entre as variedades, tornou-se uma alternativa para este tipo de avaliação estatística identificando compostos com eficiência, o que é um dos diferenciais deste trabalho. Outro diferencial é que foi possível isolar as absorvâncias exclusivas de cada variedade, identificando os respectivos intervalos de número de ondas e seus compostos químicos.

Os desvios médios referentes aos intervalos 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} a 2200 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} de número de ondas, apresentaram diferenças significativas entre as variedades arábica e conilon para diferentes tratamentos. Estas diferenças são precursoras da existência de diferentes compostos entre variedades. Vale ressaltar que os

desvios médios atuaram como um filtro de ruídos nas amostras homogeneizando-as, não sendo necessário o pré-processamento dos dados indicados por Ferreira (2015) para análises multivariadas de classificação.

O tratamento *Washed* apresentou diferenças nos intervalos de 1000cm^{-1} a 1600cm^{-1} e 1600cm^{-1} a 2200cm^{-1} . Os tratamentos *Yeast fermentation* e *Fully-washed without yeast* apresentaram diferenças em todos os intervalos estudados e o tratamento *Fully-washed with yeast* só não apresentou diferença significativa no intervalo de 2800cm^{-1} a 3400cm^{-1} .

Isto gera indícios de diferentes absorções caracterizando diferentes compostos presentes estritamente em uma ou outra variedade, o que contribuiu quantitativamente para a diferença estatística e qualitativamente para a presença de diferentes compostos entre elas.

Os resultados geram um questionamento: é possível que estas diferenças estejam relacionadas à qualidade dos cafés arábica e conilon? Embora esta resposta constitua uma nova hipótese de estudo, além dos objetivos deste trabalho, é possível relacionar alguns resultados obtidos com os compostos secundários ou voláteis associados à qualidade dos cafés, como descritos a seguir.

Na região espectral de 600cm^{-1} a 1000cm^{-1} (G1), onde há prevalência de dímeros de ácidos carboxílicos, aminas ou amidas, aminoácidos e proteínas, o tratamento *Fully-washed with yeast* é que contribui com estas características químicas para a variedade conilon.

Poucas informações relativas à origem e às propriedades sensoriais das aminas voláteis presentes no café torrado são encontradas na literatura. Entretanto, estudos em outros alimentos mostraram que pequenas quantidades de algumas aminas voláteis poderiam ser oriundas da cafeína (Moreira, 2000). Já as proteínas contribuem para o sabor do café, principalmente pela reação de Maillard, que ocorre entre os grupamentos aminos e os açúcares redutores, dando origem a diversos compostos responsáveis pelo sabor e coloração do café (Torci et al., 2006).

Na região espectral de 1000cm^{-1} a 1600cm^{-1} (G2), onde foram detectadas ligações C–O em álcoois, relacionados a açúcares e ácidos clorogênicos e C–N em aminas, relacionados a aminoácidos e proteínas, além de desdobramentos CH_3 , CH_2 , cadeias aromáticas, aminas primárias e secundárias,

destacam-se os tratamentos Washed, Yeast Fermentation e Fully-washed with yeast como influenciadores na obtenção destes compostos para a variedade conilon. Os ácidos clorogênicos são conhecidos por serem importantes determinantes do sabor, cor e aroma do café durante a torrefação. Além disso, são precursores importantes dos compostos fenólicos voláteis que participam da formação do aroma (Moreira, 2000).

Para a região espectral de 1600cm^{-1} a 2200cm^{-1} (G3) houve prevalência dos tratamentos *Washed* e *Yeast fermentation* na identificação de ligações C=O em carbonilas e alcenos para a variedade conilon. As carbonilas referentes a aldeídos e ácidos carboxílicos e os alcenos referentes a lipídios do café. O aldeído está entre os compostos de impacto para o aroma final do café torrado. Os de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores (Moreira, 2000), entretanto, não foi identificado na variedade conilon por nenhum dos tratamentos na região espectral de 2800cm^{-1} a 3400cm^{-1} (G5). Já alcenos e grupos aromáticos foram identificados sob os tratamentos *Fully-washed without yeast* e ligações OH pelo tratamento *Yeast fermentation* nessa região espectral.

Além disso, segundo Moreira (2000), a matriz do café é extremamente complexa e a torra dá origem a uma grande quantidade de compostos voláteis responsáveis pelo aroma do produto final, que se tornou uma das características sensoriais mais pesquisadas (Ribeiro, 2009).

Assim, priorizando os compostos secundários citados que contribuem para o aroma, ou seja, os ácidos clorogênicos, cujos compostos primários aparecem nos grupos G2, G3 e G5, o tratamento *Yeast fermentation* é o que mais contribui para a variedade conilon na formação destes compostos, os quais podem influenciar na qualidade final da bebida aproximando-a das características que conferem melhor qualidade ao arábica, confirmando os resultados propostos por Martinez (2018), Panji (2018) e Murthy (2011).

CONCLUSÃO

As regiões espectrais com diferenças estatísticas entre as variedades também indicaram diferenças entre os espectros nos quatro tratamentos, o que indica que o desvio médio (D_M) se mostrou eficaz na identificação de faixas de absorvâncias presentes exclusivamente em cada variedade, dentro de cada região espectral (grupos). Foi possível compreender, pelas análises de infravermelho médio, que as variedades têm diferenças em suas composições químicas, visto que o processamento afeta a composição química de forma diferente em cada uma delas. Logo, pode-se inferir que a matriz de base dos cafés sugere a elaboração de rotinas de fermentação específica para cada variedade.

No que se refere a atributos que interferem na melhor qualidade dos cafés, o aroma da bebida final é o principal alvo de estudos e, para a variedade conilon, o processamento *Yeast fermentation* é o que mais contribuiu na formação de compostos secundários indutores de qualidade, pois aparece com maior frequência nas formações dos compostos aos quais se atribuem a qualidade da variedade arábica. No entanto, há a necessidade de estudos mais aprofundados considerando esta técnica de fermentação investigando suas influências nas avaliações sensoriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso-Salces, R. M., Serra, F., Remero, F., & Heberger, K. (2009). Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): Chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(10), 4224–4235. <https://doi.org/10.1021/jf8037117>
- Alves, A. L., Pessoa, M. S., de Souza, P. E. N., Partelli, F. L., Moscon, P. S., da Silva, E. C., ... Morais, P. C. (2018). Influence of Environmental and Microclimate Factors on the Coffee Beans Quality (*C. canephora*): Correlation between Chemical Analysis and Stable Free Radicals. *Agricultural Sciences*, 09(09), 1173–1187. <https://doi.org/10.4236/as.2018.99082>

- Barbin, D. F., Felicio, A. L. de S. M., Sun, D. W., Nixdorf, S. L., & Hirooka, E. Y. (2014). Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. *Food Research International*, 61, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.005>
- Batista Ribeiro, B., Vieira, L. M., Mendonça, L., Assis, G. A., Angélico De Mendonça, J. M., Malta, M. R., & Montanari, F. F. (n.d.). EVALUATION OF THE CHEMICAL AND SENSORY CHARACTERISTICS OF *Coffea canephora* Pierre AND *Coffea arabica* L. BLENDS.
- Cheng, B., Furtado, A., Smyth, H. E., & Henry, R. J. (2016). Influence of genotype and environment on coffee quality. *Trends in Food Science and Technology*, 57, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.09.003>
- Da Silva Taveira, J. H., Bor??m, F. M., Figueiredo, L. P., Reis, N., Franca, A. S., Harding, S. A., & Tsai, C. J. (2014). Potential markers of coffee genotypes grown in different Brazilian regions: A metabolomics approach. *Food Research International*, 61, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.048>
- de Oliveira Junqueira, A. C., de Melo Pereira, G. V., Coral Medina, J. D., Alvear, M. C. R., Rosero, R., de Carvalho Neto, D. P., ... Soccol, C. R. (2019). First description of bacterial and fungal communities in Colombian coffee beans fermentation analysed using Illumina–based amplicon sequencing. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45002-8>
- Evangelista, S. R., Silva, C. F., Miguel, M. G. P. da C., Cordeiro, C. de S., Pinheiro, A. C. M., Duarte, W. F., & Schwan, R. F. (2014). Improvement of coffee beverage quality by using selected yeasts strains during the fermentation in dry process. *Food Research International*, 61, 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.11.033>
- Hamdouche, Y., Meile, J. C., Nganou, D. N., Durand, N., Teyssier, C., & Montet, D. (2016). Discrimination of post–harvest coffee processing methods by microbial ecology analyses. *Food Control*. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.022>
- Lee, L. W., Cheong, M. W., Curran, P., Yu, B., & Liu, S. Q. (2016). Modulation of coffee aroma via the fermentation of green coffee beans with *Rhizopus oligosporus*: I. Green coffee. *Food Chemistry*, 211, 916–924. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.076>
- Louzada Pereira, L., Carvalho Guarçoni, R., Soares Cardoso, W., Côrrea Taques, R., Rizzo Moreira, T., da Silva, S. F., & Schwengber ten Caten, C. (2018). Influence of Solar Radiation and Wet Processing on the Final Quality of Arabica Coffee. *Journal of Food Quality*, 2018, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/6408571>
- Martinez, S. J., Bressani, A. P. P., Dias, D. R., Simão, J. B. P., & Schwan, R. F. (2019). Effect of bacterial and yeast starters on the formation of volatile and organic acid compounds in coffee beans and selection of flavors markers precursors during wet fermentation. *Frontiers in Microbiology*, 10(JUN). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01287>.
- Miljkovic, D., & Gómez, M. I. (2019). Shipping the good coffee out: the Alchian–

- Allen theorem and relative demand for Brazilian Arabica and Robusta coffees. *European Review of Agricultural Economics*, 46(4), 697–712. <https://doi.org/10.1093/erae/jby051>
- Moreira, R. F. A., Trugo, L. C., & De Maria, C. A. B. (2000a). Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Quimica Nova*, 23(2), 195–203. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200010>
- Moreira, R. F. A., Trugo, L. C., & De Maria, C. A. B. (2000b). Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Quimica Nova*. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200010>
- Muharja, M., Junianti, F., Ranggina, D., Nurtono, T., & Widjaja, A. (2018). An integrated green process: Subcritical water, enzymatic hydrolysis, and fermentation, for biohydrogen production from coconut husk. *Bioresource Technology*, 249(October 2017), 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.024>
- Parikh, V.M. Absorption spectroscopy of organic molecules Addison–Wesley series in chemistry. Physics of Quantum Electronics. Editor Addison–Wesley Pub. Co., 1974.
- Pereira, L. L., Guarçoni, R. C., Pinheiro, P. F., Osório, V. M., Pinheiro, C. A., Moreira, T. R., & ten Caten, C. S. (2020). New propositions about coffee wet processing: Chemical and sensory perspectives. *Food Chemistry*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125943>
- Pereira, M. C., Chalfoun, S. M., Carvalho, G. R. de, & Savian, T. V. (2010). Multivariate analysis of sensory characteristics of coffee grains (*Coffea Arabica* L.) in the region of upper Paranaíba. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 32(4), 635–641. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v32i4.4283>
- Porep, J. U., Kammerer, D. R., & Carle, R. (2015). On–line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. *Trends in Food Science and Technology*, 46(2), 211–230. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.10.002>
- Ribeiro, J. S., Augusto, F., Salva, T. J. G., Thomaziello, R. A., & Ferreira, M. M. C. (2009). Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction–gas chromatography and partial least squares. *Analytica Chimica Acta*, 634(2), 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.028>
- Risticvic, S., Carasek, E., & Pawliszyn, J. (2008). Headspace solid–phase microextraction–gas chromatographic–time–of–flight mass spectrometric methodology for geographical origin verification of coffee. *Analytica Chimica Acta*, 617(1–2), 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.04.009>
- Santos, J. R., Lopo, M., Rangel, A. O. S. S., & Lopes, J. A. (2016). Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on–line monitoring of acidity during coffee roasting. *Food Control*, 60, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.007>
- Tavares, K. M. (2012). Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de

- café. *Química Nova*, Vol. 35, No. 6, 1164-1168, 2012.
- Toci, A., Farah, A., & Trugo, L. C. (2006). Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. *Química Nova*. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500015>
- Velmourougane, K. (2013). Impact of natural fermentation on physicochemical, microbiological and cup quality characteristics of Arabica and Robusta coffee. *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B – Biological Sciences*, 83(2), 233–239. <https://doi.org/10.1007/s40011-012-0130-1>
- Wei, F., Furihata, K., Hu, F., Miyakawa, T., & Tanokura, M. (2010). Complex mixture analysis of organic compounds in green coffee bean extract by two-dimensional NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48(11), 857–865. <https://doi.org/10.1002/mrc.2678>.

3.2 ADERÊNCIA E CONCORDÂNCIA ENTRE Q-GRADERS NA ANÁLISE SENSORIAL DE CAFÉS

RESUMO

A análise sensorial do café normalmente envolve mais de um provador (Q-Grader), tornando-se importante investigar se os participantes estão avaliando segundo um mesmo padrão ou distribuição, além de concordarem entre si, uma vez que dois ou mais Q-Graders podem atribuir notas de formas correlacionadas, mas não concordantes para uma mesma variável. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a aderência e avaliar a concordância entre as notas de provadores de cafés para as variedades arábica e conilon, assim como seus impactos na análise sensorial e, conseqüentemente, na qualidade final das duas variedades de café. As amostras foram obtidas de regiões propícias para as variedades no Estado do Espírito Santo, as quais foram avaliadas por 6 Q-Graders, com 5 repetições e 4 tratamentos, totalizando 120 notas atribuídas às variáveis da análise sensorial, para cada variedade. Foram utilizadas técnicas estatísticas não-paramétricas, para as comparações das distribuições das notas, e o coeficiente de concordância de Lin (1989), para a análise de concordância entre os provadores. Além destas, a Análise Fatorial por Componentes Principais foi utilizada para indicar os impactos das diferentes distribuições ou discordâncias dos provadores na análise sensorial das variedades Arábica e Conilon. Essa análise revelou que os atributos sensoriais corpo e finalização são os que mais contribuíram para a qualidade da variedade arábica, enquanto equilíbrio e

finalização são os que mais contribuíram para a qualidade do conilon. Além disso, demonstrou-se que os atributos Sabor e Acidez são os mais afetados pelas incongruências entre provadores, revelando uma presença de subjetividade nas avaliações que podem prejudicar a qualidade final dos produtos.

ABSTRACT

Sensory analysis of coffee usually involves more than one taster (Q-Grader), making it important to investigate whether participants are evaluating according to the same standard or distribution, in addition to agreeing with each other, since two or more Q-Graders can assign notes in correlated but not concordant ways for the same variable. In this context, the objective of this work was to investigate adherence and evaluate the agreement between the notes of coffee tasters for the arabica and conilon varieties, as well as their impacts on the sensory analysis and, consequently, on the final quality of the two coffee varieties. The samples were obtained from regions suitable for varieties in the State of Espírito Santo, which were evaluated by 6 Q-Graders, with 5 repetitions and 4 treatments, totaling 120 grades attributed to the variables of the sensory analysis, for each variety. Non-parametric statistical techniques were used to compare the distribution of grades, and Lin's (1989) agreement coefficient was used to analyze the agreement between the tasters. In addition to these, the Factor Analysis by Principal Components was used to indicate the impacts of the different distributions or disagreements of the tasters in the sensory analysis of the Arabica and Conilon varieties. This analysis revealed that the sensory attributes body and finish are the ones that most contributed to the quality of the Arabica variety, while balance and finish are the ones that most contributed to the quality of the conilon. In addition, it has been shown that the Flavor and Acidity attributes are the most affected by the inconsistencies between tasters, revealing a presence of subjectivity in the evaluations that can harm the final quality of the products.

INTRODUÇÃO

É notório o crescimento do mercado de cafés especiais e o aumento do interesse na sua produção e consumo, seja por consumidores que apreciam um produto genuíno que agregue novas nuances sensoriais ou por produtores que vislumbram uma forma de agregar valor ao seu produto. Em consonância com este crescimento, o controle de qualidade exige um sistema de avaliação que acompanhe tanto os interesses dos consumidores quanto os dos produtores. Com este propósito, a *Speciality Coffee Association* (SCA) e *Brazil Speciality Coffee Association* (BSCA), definiram procedimentos padrões para a avaliação sensorial de cafés especiais, os quais são normalmente adotados em todo o mundo e baseiam-se na prova da xícara, por meio de Q-Graders (Pereira et al., 2017, 2018, 2019a).

Estes procedimentos de análise sensorial descritiva têm grande aplicação no processo de avaliação e controle da qualidade, bem como na determinação da aceitação do produto por parte do consumidor (Carvalho e Spence, 2019). Em contrapartida, estudos como o de Di Donfrancesco et al. (2014) relatam que estes procedimentos possuem certas limitações nos métodos de avaliação da qualidade do café, em razão de uma gama de fatores que interferem no processo de degustação e, possivelmente, devido a um baixo número de provadores que participam desses estudos. Neste contexto, Pereira et al. (2018), utilizando simulações e regressão platô, identificou que seis provadores são minimamente suficientes para a análise sensorial descritiva, tanto para a variedade arábica quanto para a Conilon, com o protocolo da SCA.

Além dos questionamentos sobre os métodos de avaliações sensoriais, na literatura também há diversos questionamentos sobre as técnicas estatísticas empregadas nas análises de dados, tanto em relação à concordância entre juízes, avaliadores ou provadores (Q-Graders) quanto aos testes de hipóteses (Trawinski et al., 2012). Embora diversos estudos tenham aplicado métodos paramétricos em suas interpretações a respeito do comportamento de consumidores e provadores de cafés em análises sensoriais (Di Donfrancesco et al., 2014; Pereira et al., 2017, 2019a; Carvalho e Spence, 2018, 2019), ainda

existe uma necessidade de maior rigor na verificação das condições de uso destas técnicas.

Trawinski et al. (2012) relatam a necessidade da utilização de testes Não-Paramétricos, lembrando a teoria básica do Teorema Central do Limite (TCL) em muitas vezes admitida, mas não verificada. Esta prática comum é justificada pela utilização da técnica em conjunto de dados similares, sem o emprego de uma técnica que garanta as mesmas características para os conjuntos de dados em estudo.

Em uma análise mais rigorosa, Derrick e White (2017) argumentam que os testes t-Student e Mann Whitney não são robustos para o erro tipo I quando há correlação, e que maior correlação indica melhor poder (erro tipo II) do teste de Wilcoxon, que é utilizado em comparações de amostras emparelhadas. Este fato também foi relatado por Trawinski et al. (2012), em uma revisão de testes múltiplos não paramétricos destacando a performance do teste de Wilcoxon. Por outro lado, Nascimento (2018) fez um levantamento dos testes que mais protegem o erro tipo I e destaca a importância do alinhamento entre a escolha de um teste mais rigoroso e o fenômeno estudado. Portanto, o ideal é aquele teste que protege contra a inflação excessiva do erro tipo I e conserva o poder do teste (erro Tipo II). Os trabalhos destes autores orientam a ser cuidadosos em relação às técnicas de análises, destacando-se a coerência entre o tipo de problema investigado e a escolha do método de análise.

Assim, seguindo as orientações de Nascimento (2018), os princípios básicos como normalidade e homogeneidade de variâncias das amostras não foram atendidos em plenitude, o que favoreceu a aplicação do teste de Kruskal Wallis seguido de um teste de comparações múltiplas, baseado na Diferença Mínima Significativa não Paramétrica, ambos descritos em Siegel e Castellan (2006). Este último teste é uma inovação técnica em pesquisas de café, uma vez que, existe uma tendência habitual de utilização de comparações múltiplas paramétricas nesta área.

Dentre as técnicas de concordância mais comuns para dados qualitativos, Siegel e Castellan (2006) traz um bom resumo de coeficientes e testes aplicados como o coeficiente **W** de concordância de Kendall e a estatística **K** de Kappa (Siegel e Castellan, 2006), os quais são de emprego elevado em trabalhos nas

áreas sociais e humanas. Porém, estas estatísticas se limitam a dados qualitativos ou a apenas dois juízes ou duas amostras.

Diante do exposto, seria natural utilizar o coeficiente de correlação de Pearson para avaliar se há convergências em mesmo sentido entre provadores, porém, a existência de correlação não significa a presença de concordância entre provadores (Lin, 1989). A Figura 1 a seguir expõe o significado dessa afirmação para duas variáveis X e Y como as notas de dois avaliadores.

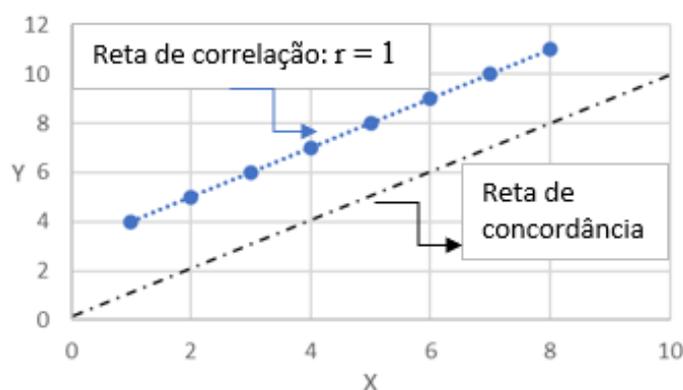


Figura 1 - Diferenças entre correlação linear e concordância.

A correlação “perfeita”, quantificada pelo coeficiente de correlação $r = 1$, reforça a força da mesma tendência entre os provadores, no entanto, não é suficiente para reforçar a concordância entre eles, a qual é modelada pela equação da reta que forma ângulo de 45° , ou $Y=X$, (Figura 1) que representa concordância entre as notas dos provadores X e Y.

Assim, para este estudo, buscou-se uma técnica de análise de concordância para mais de dois Q-Graders ou duas amostras, que pudesse ser aplicada a dados quantitativos contínuos, justificando a utilização do Coeficiente de Correlação de Concordância (Lin, 1989), simbolizado por ρ_c . Desta forma, neste trabalho foram realizadas comparações por teste de hipótese, correlação e concordância das notas atribuídas por seis provadores às variedades de café arábica e conilon, a fim de identificar suas consequências em resultados na análise sensorial.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção e Preparo das Amostras

As amostras estudadas foram compostas por cafés da espécie *Coffea arabica* L., da variedade Catuaí Vermelho 44 e *Coffea canephora* PIERRE, da variedade Conilon Vitória. Foram colhidos 20 kg de café de cada variedade, dos quais 95 % eram frutos maduros e, após a colheita, foi realizado o processamento por quatro métodos distintos. Após o período de 36 h imersos em tanques de fermentação no Laboratório de Análise e Pesquisa em Café – LAPC, do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), *campus* Venda Nova do Imigrante, os mostos 1 (*Washed*), 2^o (*Yeast fermentation*) e 3 (*Fully-washed without yeast*) foram lavados e colocados para a secagem em terreiro coberto e suspenso durante o intervalo de 15 dias corridos. O mosto do processo 4 (*Dry fermentation with yeast*) foi levado para a secagem em terreiro coberto imediatamente após o descascamento. Os métodos empregados no processamento via-úmida foram realizados de acordo com Pereira et al. (2018, 2020) e Fioresi et al. (2021).

Processo de torrefação

O café foi limpo (processo de pilagem) com utilização do equipamento de pré-limpeza de amostras de café (linha Pinhalense–DRC laboratorial), sendo então selecionados por tamanho, em peneira 16 # UP. As amostras foram torradas em torrador Laboratto TGP–2, utilizando gás liquefeito de petróleo, com capacidade máxima de 1,2 kg. Os parâmetros iniciais de torra foram 140 °C e finalização entre 190 ± 5 °C, com tempo médio de torra de 8 min e 47 s. O período do perfil de torra para torra da amostra, entre 8 e 12 min, foi baseado no protocolo de torra de amostra da Specialty Coffee Association (SCAA).

⁹ Foi preparado a partir do processo de patente BR1020160040531⁹, com cultura de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e casca de café, conforme proposições sugeridas por Pereira et al. (2020).

Painel de análise sensorial – protocolo SCA e UCDA

Para realização da análise sensorial, as amostras foram preparadas seguindo as recomendações da Associação de Cafés Especiais. Após 8 a 24 horas do processo de descanso da torra, o café foi moído em moinho de discos (Bunn Coffee Mill, modelo G3A HD) com granulometria entre 70 e 75 % das partículas, e passado por peneira 20 mesh, US Standards.

O painel de análise sensorial foi avaliado por 6 Q-Graders (Pereira et al., 2018) e o ponto de infusão da água foi realizado após a água atingir 92–95 °C. Os Q-Graders iniciaram as avaliações quando a temperatura dos cafés atingiu 55 °C e o tempo de degustação foi de 4 min após a infusão. Na degustação das variedades para a análise sensorial descritiva, foram utilizadas as variáveis aroma, sabor, retrogosto, acidez, corpo, equilíbrio e finalização, de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo protocolo SCA.

Análises estatísticas

O teste de Shapiro–Wilk (SW) (Shapiro e Wilk, 1965) é um teste de aderência de dados à distribuição Normal de Probabilidade e é indicado nos casos de pequenas amostras ($n < 30$) (Fávero et al., 2009), e foi utilizado neste estudo em função da comparação entre os provadores, os quais realizaram 25 provas de xícara cada um.

A estatística do teste é denotada por “W” e obtida por:

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, n$, e

$$b = \sum_{i=1}^m a_{n-i+1} \times (x_{n-i+1} - x_i)$$

onde $m = \frac{n}{2}$ se n for par, ou $m = \frac{n+1}{2}$ se n for ímpar e os termos a_{n-i+1} são constantes geradas pelas médias, variâncias e covariâncias das estatísticas de ordem das amostras de mesmo tamanho “ n ” de uma Distribuição Normal.

Outro teste importante neste estudo é o teste de Kruskal–Wallis, que tem por objetivo verificar se k amostras independentes ($k > 2$) são provenientes de populações idênticas com mesma mediana. Pode ser interpretado como um teste múltiplo de aderência entre as amostras e havendo pelo menos uma amostra com distribuição diferente das demais, o teste será significativo ($p \leq 0,05$). É uma alternativa a Análise de Variância (ANOVA) quando algumas das hipóteses como a normalidade dos dados, homogeneidade das variâncias e independência das amostras forem violadas, além dos casos em que o tamanho da amostra for pequeno, ou ainda, quando a variável for medida em escala ordinal (Fávero et al., 2009). Para tanto, a hipótese nula, H_0 , assume a forma:

$$H_0 : M_{d1} = M_{d2} = \dots = M_{dk},$$

contra a alternativa de que pelo menos uma difere das demais.

Assim, para k amostras com n_1, n_2, \dots, n_k elementos, respectivamente, totalizando n observações que, quando ordenadas, os n valores em um só conjunto (amostra combinada) definem os “ n ” postos, e a estatística

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \left[\frac{(\sum R_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum R_2)^2}{n_2} + \dots + \frac{(\sum R_k)^2}{n_k} \right] - 3(n+1) \quad (1)$$

em que $\sum R_i$ é a soma dos postos da amostra i , tem, sob H_0 , distribuição aproximada de

χ^2_ϕ com $\phi = k - 1$ graus de liberdade (Siegel e Castellan, 2006).

Teste de Comparações Múltiplas Não-Paramétrico (DMS_{np})

Em caso de significância no teste de Kruskal–Wallis (Siegel e Castellan, 2006), as hipóteses de um teste de significância para a comparação dois a dois são:

H_0 : *Distribuição*_{*i*} = *Distribuição*_{*j*}, contra

H_1 : *Distribuição*_{*i*} ≠ *Distribuição*_{*j*},

para no mínimo um par de tratamentos *i* e *j*. No entanto, isto exigiria assumir tantos erros Tipo I quanto forem os pares comparados, elevando a significância conjunta do teste, o que conseqüentemente diminuiria a confiança dos resultados.

Para suprir essa deficiência probabilística Siegel e Castellan (2006) sugere a comparação múltipla baseada em uma diferença mínima significativa não paramétrica – DMS_{np} , na qual se $|\bar{R}_i - \bar{R}_j| \geq DMS_{np}$, para

$$DMS_{np} = z_{\frac{\alpha}{k(k-1)}} \sqrt{\frac{n(n+1)}{12} \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)} \quad (2)$$

e \bar{R}_i e \bar{R}_j as médias dos postos dos provadores *i* e *j*, H_0 será rejeitada.

Na expressão (2), $z_{\frac{\alpha}{k(k-1)}}^{10}$ é o valor crítico da distribuição normal padrão, para o qual $P\left(Z > z_{\frac{\alpha}{k(k-1)}}\right) = \left(\frac{\alpha}{k(k-1)}\right)\%$, onde *k* é o número de provadores, uma vez que as diferenças $|\bar{R}_i - \bar{R}_j|$, $\forall i e j$, têm distribuição aproximadamente normal para *n* grande.

Tomar-se-á, então, $z_{\frac{\alpha}{k(k-1)}} \sqrt{\frac{n(n+1)}{12} \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}$ como a diferença mínima significativa não paramétrica para a rejeição da igualdade entre pares de distribuições comparáveis com a significância, α , predefinida. Além dos testes de hipóteses, foram avaliadas e comparadas a correlação e a concordância dos

¹⁰ Existem tabelas normais apropriadas para estas comparações, pois grandes valores de *k* implicam em pequenos valores de $\left(\frac{\alpha}{k(k-1)}\right)\%$.

dados quantitativos contínuos (as notas dos avaliadores). A correlação quanto à linearidade dos dados, pelo coeficiente de correlação de Pearson (ρ_{ij}), e a concordância quanto à aderência das respostas entre os provadores, foram avaliadas pelo coeficiente de concordância de Lin, ρ_c , (Lin, 1989).

O coeficiente de correlação de Pearson (ρ_{ij}) quantifica, entre -1 e $+1$, a associação linear, apenas linear, entre duas variáveis quantitativas X e Y . Sua expressão, desenvolvida por Karl Pearson, assume a forma populacional:

$$\rho_{ij} = \frac{COV(X,Y)}{\sigma_i\sigma_j}$$

onde $COV(X,Y)$ é a covariância entre as variáveis X e Y , σ_i e σ_j os respectivos desvios padrões populacionais. Valores significativos da correlação não indicam que os provadores concordem entre si. A ferramenta para análise de concordância quantitativa entre provadores é o coeficiente de concordância de Lin,

$$\rho_c = \frac{2\sigma_i\sigma_j\rho_{ij}}{2\sigma_i\sigma_j + (\sigma_i - \sigma_j)^2 + (\mu_i - \mu_j)^2}$$

onde σ_i e σ_j correspondem às variâncias das notas atribuídas pelos provadores i e j , ρ_{ij} é o valor do coeficiente de correlação de Pearson entre os provadores i e j e μ_i e μ_j são as médias das notas dos respectivos provadores. O coeficiente de Lin pode assumir valores entre -1 e $+1$, no entanto, seus valores negativos podem ocorrer apenas quando a correlação de Pearson for negativa. Contudo, como o interesse foi avaliar a concordância, interessa-se apenas por seus valores positivos: quanto mais próximo for de 1, maior será a concordância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado, foi possível perceber que existem variações nas opiniões dos provadores em ambas as variedades (Figura 2).

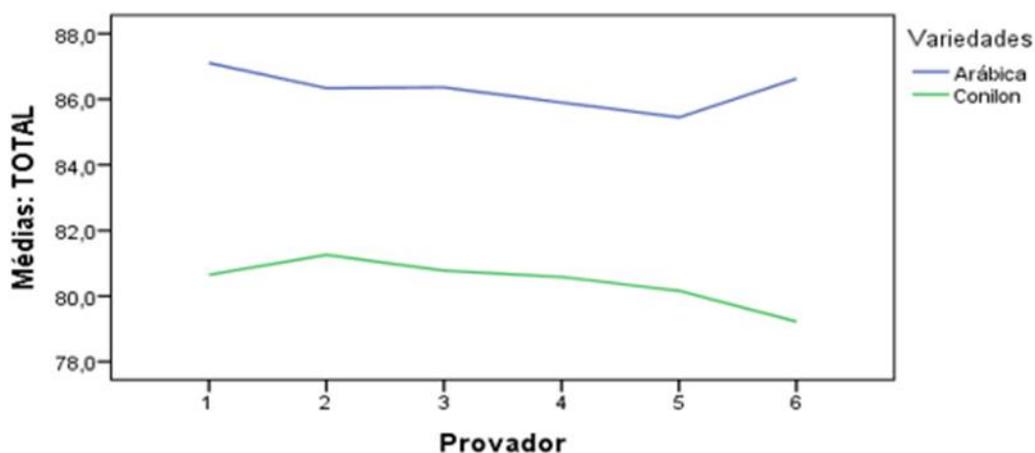


Figura 2 - Médias das notas totais nas variedades por provador.

Entretanto, é importante ressaltar que as divergências encontradas entre os provadores podem ser decorrentes da modificação sensorial percebida em função do processamento utilizado neste trabalho, confirmando os resultados de Dong et al. (2017) e Pereira et al. (2019b), e indicando que as condições de secagem e processamento exercem efeitos profundos sobre o sabor dos produtos agrícolas secos.

Neste estudo, o teste de Fisher (Fávero et al., 2009) revelou não haver interação entre os processos e provadores, com significância $p=0,851$, o que permitiu estudar a influência dos provadores nas notas das variedades sem a preocupação com a variação provocada por diferentes processos de fermentação.

Além das notas para a variedade conilon serem mais baixas, percebe-se que há uma dispersão entre as notas dos provadores em ambas as variedades, o que sugere uma investigação mais detalhada probabilisticamente. Inicialmente, efetuou-se uma comparação entre provadores nas variedades e em seguida investigaram-se suas correlações e concordâncias.

Os testes de significância na Tabela 1 mostram que as notas de cada avaliador têm distintas distribuições na variedade arábica, onde a Distribuição Normal de Probabilidade foi identificada apenas para os provadores 1 e 3, inviabilizando a comparação múltipla com todos os provadores por métodos paramétricos. Embora para a variedade conilon as notas possuam aderência à

Distribuição Normal, o teste de homogeneidade de variâncias foi significativo, ou seja, as variâncias das notas dos provadores não devem ser consideradas iguais, inviabilizando comparação múltipla das médias pela Análise de Variância.

Tabela 1 - Significâncias para a Normalidade e Homogeneidade de variâncias entre provadores

	<i>Provador</i> 1	<i>Provador</i> 2	<i>Provador</i> 3	<i>Provador</i> 4	<i>Provador</i> 5	<i>Provador</i> 6	<i>Teste de</i> <i>Levene</i>
<i>Arábica</i>	0,200	0,023	0,200	0,002	0,008	0,016	0,809
<i>Conilon</i>	0,078	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,021

Em consequência das quebras de pré-requisitos para técnicas paramétricas, as notas dos provadores são comparadas em distribuição pelo teste não paramétrico de comparações múltiplas Kruskal Wallis, para ambas as variedades. Este teste tem significância $p=0,038$ para a variedade arábica e $p=0,028$ para a conilon. Isto significa que as notas totais de pelo menos um provador diferem em distribuição dos demais em ambas as variedades. Porém, ainda não é possível saber quais provadores divergem entre si significativamente. Desta forma, o objetivo das próximas análises, não é qualificar ou desqualificar algum provador, uma vez que todos estão devidamente qualificados para tal avaliação, mas sim utilizar uma técnica alternativa de comparações múltiplas pouco explorada em dados quantitativos.

Comparações múltiplas não-paramétricas entre provadores

Para as amostras deste estudo, onde $n = 150$, $n_i = n_j = 25$ e $k = 6$ degustadores, adotando a mesma significância dos testes paramétricos de 5 %, tem que $z_{\frac{\alpha}{k(k-1)}} = 2,9$, de acordo com a tabela Normal Padronizada e consequentemente, a diferença mínima significativa não paramétrica da expressão (2) será $|\bar{R}_i - \bar{R}_j| \cong 35$.

Portanto, de acordo com a Tabela 2, os provadores que diferem significativamente são 1 e 5 para a variedade arábica e 2 e 6 para a conilon.

Tabela 2 - Diferenças, $|\bar{R}_i - \bar{R}_j|$, dos postos das notas entre provadores

		<i>Provadores</i>														
<i>Variedade</i>		1 x 2	1 x 3	1 x 4	1 x 5	1 x 6	2 x 3	2 x 4	2 x 5	2 x 6	3 x 4	3 x 5	3 x 6	4 x 5	4 x 6	5 x 6
Arábica		16,7	18,8	30,1	35,1	7,0	2,1	13,4	18,3	9,7	11,3	16,2	11,8	4,9	23,1	28,0
Conilon		13,7	0,54	3,0	12,8	26,9	13,1	16,7	26,5	40,5	3,5	13,3	27,4	9,8	23,9	14,1

Estes resultados indicam e confirmam que os provadores 1 e 5 divergem na distribuição das notas na variedade arábica e os provadores 2 e 6 na variedade conilon, podendo ser observado de forma mais detalhada na Figura 3.

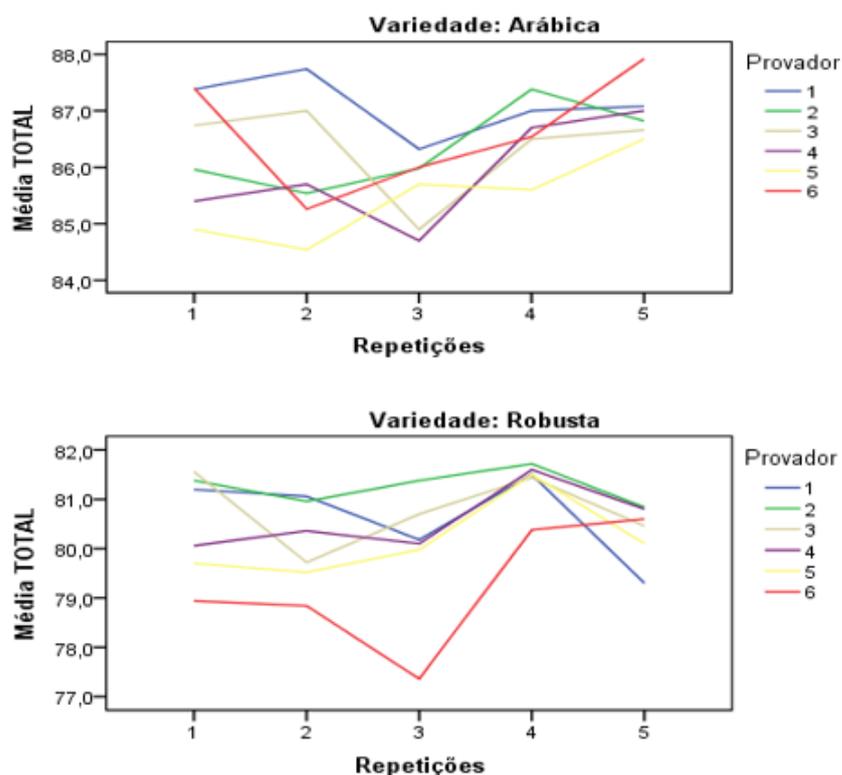


Figura 3 - Distribuição das notas dos provadores nas variedades de cafés aplicadas ao painel sensorial.

Além das diferenças entre as distribuições das notas foi possível notar a existência de discordâncias entre provadores, atribuindo notas inversamente proporcionais¹¹ (Figura 3). Além disso, também foi observado que as notas dos avaliadores 1 e 5 na variedade arábica são quase simétricas em relação a 86,0 pontos, aproximadamente. Certamente, comportamentos dessa natureza impactarão no resultado final da avaliação. Já na variedade conilon o provador 6 é díspare dos demais, principalmente ao provador 1.

Diferenças entre as notas de provadores têm sido amplamente debatidas entre cientistas (Di Donfrancesco et al., 2014; Giacalone et al., 2016; Pereira et al., 2017), indicando uma real necessidade de melhoria no treinamento e na padronização das ferramentas de análises de cafés com técnicas descritivas.

Correlação e concordância entre provadores

O coeficiente de correlação de Pearson e o coeficiente de concordância de Lin, foram utilizados para quantificar as correlações e as concordâncias, respectivamente, entre os seis provadores das variedades. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes de Pearson, ρ , e de Lin, ρ_c .

		ρ :Arábica						ρ_c :Arábica					
		nTP1	nTP2	nTP3	nTP4	nTP5	nTP6	nTP1	nTP2	nTP3	nTP4	nTP5	nTP6
ρ :Conilon	nTP1		0,16	0,47*	0,53**	0,38	0,34		0,142	0,432	0,431	0,268	0,327
	nTP2	0,38		0,04	0,53**	0,64**	0,50*	0,320		0,035	0,515	0,561	0,483
	nTP3	0,56**	0,49*		0,30	0,10	0,36	0,553	0,451		0,288	0,093	0,355
	nTP4	0,42*	0,50*	0,63**		0,54**	0,56**	0,424	0,411	0,609		0,526	0,518
	nTP5	0,31	0,44*	0,51**	0,55**		0,42*	0,300	0,315	0,464	0,542		0,365
	nTP6	0,49*	0,29	0,31	0,26	0,26		0,461	0,149	0,217	0,218	0,234	
ρ_c :Conilon	nTP1		0,142	0,432	0,431	0,268	0,327		0,142	0,432	0,431	0,268	0,327
	nTP2	0,320		0,035	0,515	0,561	0,483	0,320		0,035	0,515	0,561	0,483
	nTP3	0,553	0,451		0,288	0,093	0,355	0,553	0,451		0,288	0,093	0,355
	nTP4	0,424	0,411	0,609		0,526	0,518	0,424	0,411	0,609		0,526	0,518
	nTP5	0,300	0,315	0,464	0,542		0,365	0,300	0,315	0,464	0,542		0,365
	nTP6	0,461	0,149	0,217	0,218	0,234		0,461	0,149	0,217	0,218	0,234	

****: Significativo em 1%; **: Significativo em 5%.

¹¹ Quando a nota de um provador aumenta, a do seu discordante diminui.

Observa-se que, embora as correlações não sejam elevadas, são significativas em maioria. No entanto, os coeficientes de Lin são, em geral, valores baixos, indicando falta de concordância entre provadores. Em especial, os provadores 2 e 3 e os provadores 3 e 5 discordam fortemente na variedade arábica, com $\rho_c = 0,035$ e $0,093$, respectivamente, enquanto que os provadores 2 e 6 são os que mais discordam na variedade conilon, com $\rho_c = 0,149$. Estes últimos diferem também em distribuições, como apontado pelos testes de distribuições das notas.

Isto indica que os resultados das avaliações pelos provadores, embora sejam provadores experientes e consolidados no mercado, são afetados por alguma subjetividade, por falta de calibragem ou até mesmo pela limitação do léxico sensorial (Seo et al., 2009). Contudo, é coerente questionar se estas diferenças e divergências afetam a análise sensorial, e, se de fato afetam, como é possível sugerir melhorias aos processos. O presente trabalho demonstra o impacto da discordância entre provadores como efeitos diretos nos resultados da análise sensorial de ambas as variedades de café.

Impactos de divergências entre provadores na análise sensorial – Análise Fatorial por Componentes Principais (ACP)

Inicialmente, as correlações de Pearson indicam que as variáveis que compõem a análise sensorial (AS) têm, em geral, certa associação linear com a nota total. Isto, associado ao fato de serem correlacionadas entre si (Tabela 4), sugere uma Análise Fatorial por Componentes Principais (Fávero e Belfiore, 2015).

Tabela 4 - Correlações de Pearson entre as variáveis da análise sensorial e a nota total

	<i>Aroma</i>	<i>Sabor</i>	<i>Retrogosto</i>	<i>Acidez</i>	<i>Corpo</i>	<i>Equilíbrio</i>	<i>Final</i>
<i>Arábica</i>	0,517**	0,751**	0,833**	0,540**	0,622**	0,645**	0,697**
<i>Conilon</i>	0,466**	0,738**	0,762**	0,572**	0,708**	0,634**	0,593**

É importante ressaltar que a nota total é uma soma das notas das variáveis da AS e, devido a isto, foi gerada a nota total Red, que representa a nota total reduzida ou padronizada (fator 1/7) para a mesma escala das demais variáveis. Além disto, também é importante lembrar que na análise de componentes principais, o primeiro componente é o mais importante na função de captar o comportamento conjunto e correlacionado das variáveis originais (Fávero e Belfiore, 2015). Por isso, a interpretação para este componente como uma “Nota Global”, representa a qualidade das variedades.

Na ACP tanto a variedade arábica quanto a conilon apresentaram significância ($p=0,000$) no Teste de Esfericidade de Bartlett, indicando matrizes de covariâncias não nulas, ou seja, indicaram uma adequação global da ACP satisfatória. Foram gerados dois componentes com base no critério da raiz latente (Fávero e Belfiore, 2015), cujos percentuais de variâncias totais compartilhadas para suas formações são, 73,7 % para a variedade arábica e 74,9 % para a conilon, destacando-se os percentuais para os primeiros componentes, 51,6 % e 61,0 %, ou seja, para a variedade conilon a variância total compartilhada para a formação do primeiro componente é ligeiramente superior à da variedade arábica. Estes percentuais referentes a cada variável são demonstrados pelas “comunalidades” (Tabela 5).

Tabela 5 - Percentuais de variância compartilhada de cada variável na formação dos componentes

	Aroma	Sabor	Retrogosto	Acidez	Corpo	Equilíbrio	Finalização	Red
Arábica	0,500	0,613	0,758	0,719	0,776	0,757	0,779	0,995
Conilon	0,621	0,705	0,736	0,559	0,715	0,925	0,924	0,811

Na variedade arábica, descritores sensoriais como corpo e finalização aparecem como as variáveis que mais tiveram variâncias compartilhadas na formação dos componentes, no entanto, descritores sensoriais como aroma e sabor são os que menos compartilharam. De acordo com Pereira et al. (2019a), desta forma é difícil estimar o limite de acidez, intensidade de sabor, doçura e corpo que cada Q-Grader entende como um atributo desejável em uma amostra.

Por outro lado, para o café conilon, destacam-se os descritores sensoriais como equilíbrio e finalização como os que mais compartilharam variância para a formação dos componentes, com percentuais acima de 90 %, e aroma e acidez como os que menos compartilharam.

Contudo, o que se deseja avaliar neste tópico é se as avaliações com distribuições diferentes e as com discordância entre provadores afetam os percentuais de variâncias compartilhadas, assim como as cargas fatoriais das variáveis da AS com os componentes gerados. Para tanto, as análises seguintes mostram resultados de ACP na ausência de provadores que divergem em distribuição (detectados pela DMS_{NP}) ou discordam em atribuição das notas (detectados pelo Coeficiente de Lin). Quando retirados os provadores que diferiram suas notas em distribuição, as comunalidades da ACP sofreram alterações (Figuras 4).

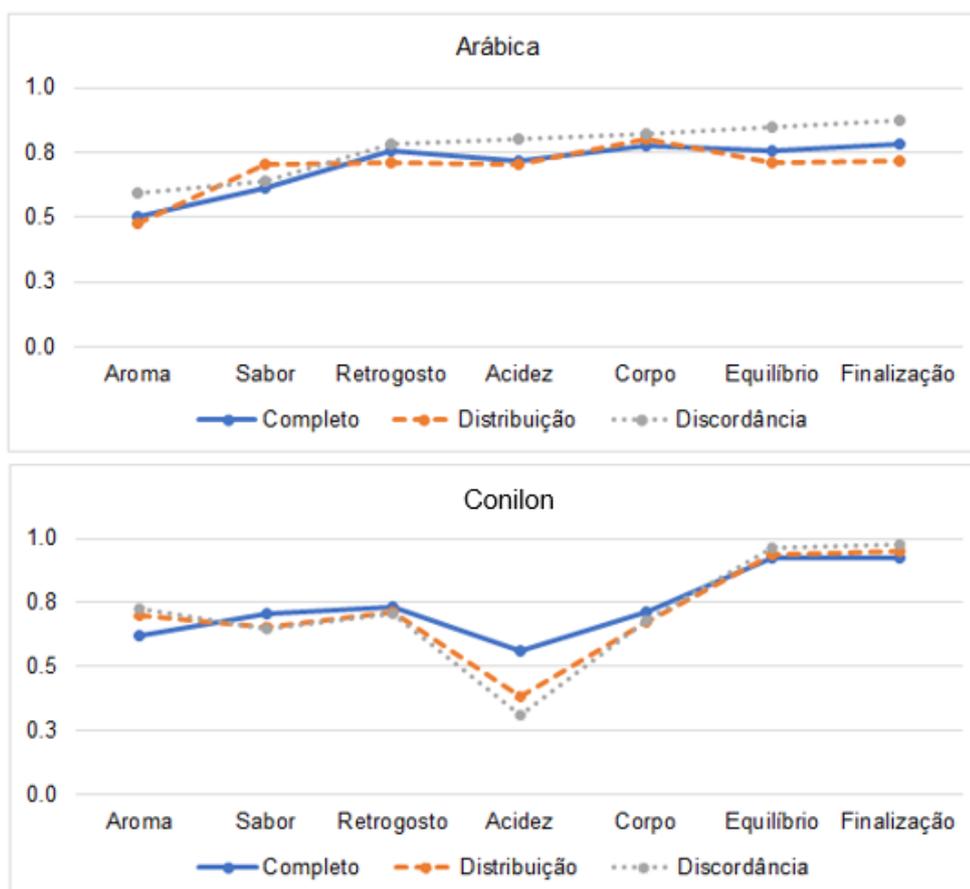


Figura 4 - Comunalidades comparativas entre o modelo completo e os modelos de exclusão.

Na variedade arábica o percentual de variância compartilhada para o sabor aumentou de 0,613 para 0,705, indicando que essa característica sensorial é afetada negativamente por avaliadores que atribuem notas diferentes em distribuição (estatisticamente diferentes) e diminuiu para equilíbrio, de 0,757 para 0,710, e finalização, de 0,779 para 0,718, indicando que estas variáveis sofreram menos impactos pelas diferentes avaliações dos provadores 1 e 5.

Para a variedade conilon, na ausência dos provadores 2 e 6 que diferiram em distribuição, foi a variável acidez que teve redução no percentual de variância compartilhada: caiu de 0,559 para 0,382, indicando que a acidez diminuiu sua influência na qualidade na ausência destes provadores. Isto sugere que a dispersão mais alta, por diferença de distribuição, faz com que a acidez contribua mais para a qualidade, ou seja, um “fator confusão” contribui para a importância da acidez na variedade conilon. É interessante destacar que equilíbrio e finalização mantiveram altos percentuais de variâncias compartilhadas na variedade conilon, com pequena elevação na ausência dos provadores com notas distintas.

Quanto à exclusão de provadores discordantes, embora na literatura não haja uma definição para os limites de concordância, é sabido que quanto mais próximo de |1| maior será a força da concordância (Lin, 1989). Assim, adotou como critério de supressão de provadores discordantes, aqueles associados aos dois menores coeficientes de concordância de cada variedade. Consequentemente, para a variedade arábica foram suprimidos os provadores 2, 3 e 5 (em consequência dos coeficientes 0,035 e 0,093) e para a conilon, os provadores 2, 3 e 6 (em consequência dos coeficientes 0,149 e 0,217).

Como resultado da ausência dos provadores discordantes na variedade arábica, detectou-se um aumento do percentual de variância compartilhada de todas as variáveis, salvo o sabor; sendo que na variedade conilon há uma diminuição considerável desse percentual na acidez. Isto demonstra que apenas a importância do sabor, na avaliação global, não é afetada pela discordância entre provadores na variedade arábica, já a importância da acidez diminuiu consideravelmente na ausência destes provadores na variedade conilon.

Neste sentido, os resultados observados para a acidez, no protocolo UCDA, sugerem que uma forma de reeducação sensorial precisa ser revista entre o meio técnico, uma vez que ficou convencionalizado que o café conilon possui

qualidade inferior ao café arábica. Somado a isto, os resultados recentes de Oliveira et al. (2020), revelam maior pontuação para o atributo acidez, na fermentação seca com levedura, e conseqüentemente que a fermentação induzida pode atuar na construção de rotas sensoriais, tornando-se uma nova estratégia para a produção de café conilon de qualidade. Este fato reforça a necessidade de revisão dos procedimentos de avaliação sensorial do café conilon com o protocolo UCDA.

Além dos percentuais de variâncias compartilhadas, as cargas fatoriais também sofreram alterações com as exclusões de provadores, principalmente para o segundo componente gerado. Este, que é geometricamente ortogonal ao primeiro componente, representa outra variável latente que não se correlaciona com a primeira, foi interpretado neste estudo como uma característica de “subjetividade” dos provadores, uma vez que o conjunto de variáveis cujas variâncias contribuem para sua formação, oscila em função da presença ou ausência de provadores divergentes, seja em distribuição ou concordância (Figura 5).

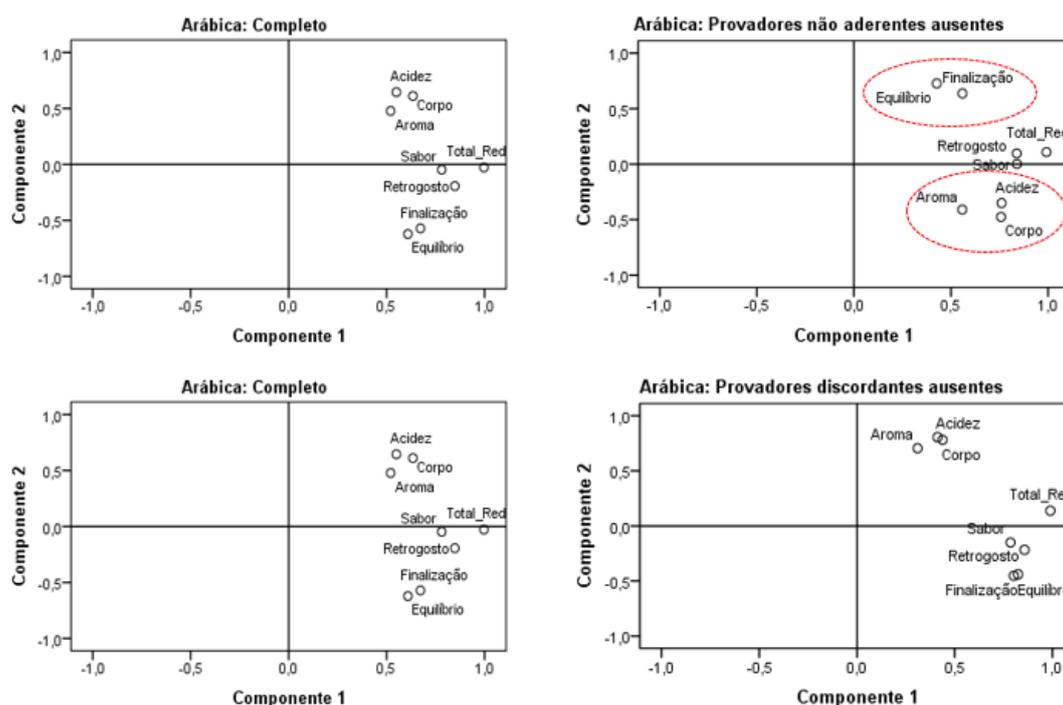


Figura 5(a) -Cargas Fatoriais para o modelo completo e os modelos de exclusão para a variedade arábica.

O destaque sobre finalização e equilíbrio em relação às variâncias compartilhadas seria menos interessante se ao considerar a exclusão dos avaliadores, cujas distribuições diferem entre si, suas correlações com os componentes se mantivessem em sentido e força. Mas, não é isso que ocorre na variedade arábica com o componente 2 (Figura 5a). A finalização e o equilíbrio, que têm elevados percentuais de variâncias compartilhadas, além de boa correlação com o componente 1, inverteram o sentido da carga fatorial com o componente 2, o que ocorre também, embora de forma menos acentuada, com acidez, aroma e corpo. Estes fatos são um indicativo de que a opinião ou subjetividade de provadores divergentes pode afetar de forma contundente uma avaliação, mesmo que tenha ocorrido em um segundo componente, pois carrega boa porcentagem de variância das variáveis em sua formação. Algo semelhante ocorreu na variedade conilon, porém ao se excluir os provadores divergentes da análise (Figura 5b). Este fato, assim como na ausência dos provadores que diferem em distribuição na variedade arábica, dá indicativo de que a opinião ou subjetividade de provadores discordantes pode afetar a avaliação global e, conseqüentemente, a avaliação da qualidade final do café.

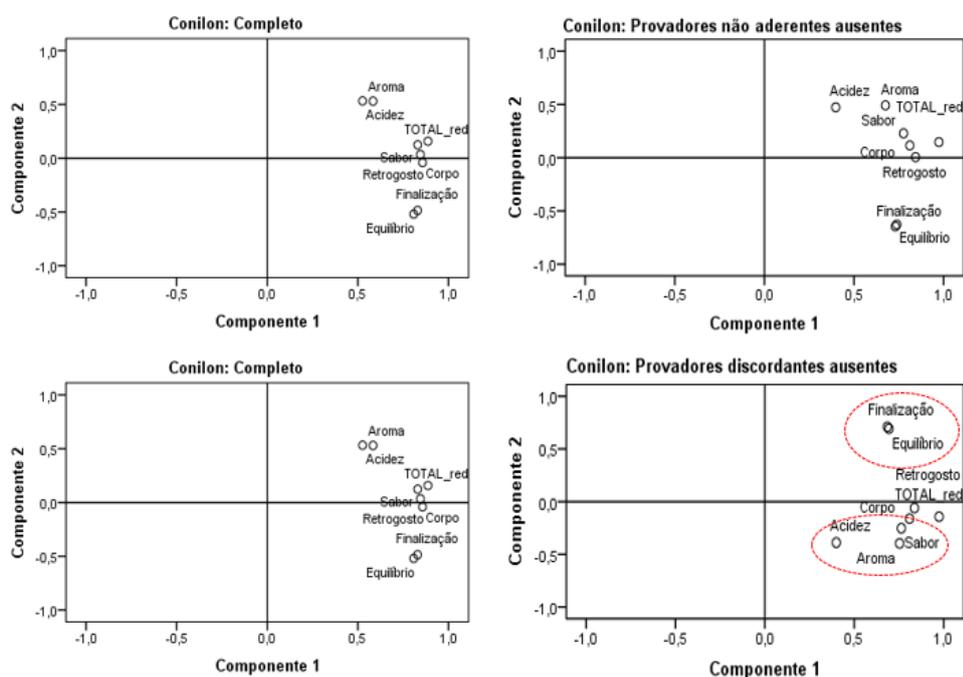


Figura 5(b) - Cargas Fatoriais para o modelo completo e os modelos de exclusão para a variedade conilon.

Os resultados descritos permitem sugerir uma rotina de análises para que provadores possam ter mais informações que os auxiliem na tomada de decisão sensorial, assim como observado por Poltronieri e Rossi (2016), que sugerem que a xícara de café seja então avaliada de acordo com a classificação do grau de especialidade do provador, embasado na sua experiência sensorial. Paralelamente, o Comitê de Normas Técnicas (TSC) da SCA recomendou certos padrões para a degustação de café, como preparação de amostras para avaliação da qualidade, aplicando a ciência sensorial para nomear os atributos sensoriais primários do café e pavimentar o caminho para uma medição replicável dessas qualidades.

Assim, sugere que algo similar ao estabelecido pela SCA em relação às amostras seja adicionado aos protocolos em relação aos degustadores, como uma rotina de análises de cafés especiais disponível para consultas *in loco*.

CONCLUSÃO

As ferramentas estatísticas não-paramétricas de comparações múltiplas e o Coeficiente de Concordância de Lin se mostraram eficazes na análise sensorial dos cafés arábica e conilon, uma vez que conseguiram apontar elementos, como diferenças entre distribuições de probabilidades das notas totais e divergências entre provadores, que se mostraram influenciadores nos resultados da análise sensorial e, conseqüentemente, da qualidade final dos produtos.

As influências foram detectadas pela Análise de Componentes Principais, que destacou os atributos sensoriais corpo e finalização como os que mais contribuíram para a qualidade da variedade arábica, enquanto equilíbrio e finalização são os que mais contribuíram para a qualidade do conilon. Entretanto, demonstrou-se que o atributo sabor é afetado por diferentes distribuições das notas dos provadores na variedade arábica e a acidez é afetada por diferentes distribuições e discordâncias dos provadores na variedade conilon.

Além disso, um segundo componente da ACP que é ortogonal à nota total, se mostrou vulnerável às diferentes notas e discordâncias entre provadores,

revelando que a subjetividade afeta a qualidade final das variedades via análise sensorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, F.M., Spence, C. (2018) The shape of the cup influences aroma, taste, and hedonic judgements of specialty coffee. *Food Qual. Prefer.* 68:315–321. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2018.04.003>.
- Carvalho, F.M., Spence, C. (2019) Cup colour influences consumers' expectations and experience on tasting specialty coffee. *Food Qual. Prefer.* 75:157–169. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2019.03.001>.
- Derrick, B., White, P. (2017) Comparing two samples from an individual Likert question. *Quant. Methods Psychol.* 13 (2):120–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.20982/tqmp.13.2.p120>.
- Di Donfrancesco, B., Gutierrez Guzman, N., Chambers, E. (2014) Comparison of results from cupping and descriptive sensory analysis of colombian brewed coffee. *J. Sens. Stud.* 29 (4):301–311. <https://doi.org/10.1111/joss.12104>.
- Dong, W., Hu, R., Chu, Z., Zhao, J., Tan, L. (2017) Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. *Food Chem.* 234:121–130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.156>.
- Fávero, L.P., Belfiore, P. (2015) *Análise de dados: técnicas multivariadas exploratórias*. Rio de Janeiro: Elsevier.
- Fávero, L.P., Belfiore, P., Silva, L.F., Chan, B.L. (2009) *Manual de análise de dados* 2. ed. Rio de Janeiro: Campus.
- Fioresi, D.B., Pereira, L.L., Oliveira, E.C.S., Moreira, T.R., Ramos, A.C. (2021) Mid infrared spectroscopy for comparative analysis of fermented arabica and robusta coffee. *Food Control*, 121 (Mar). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107625>.
- Giacalone, D., Fosgaard, T.R., Steen, I., Münchow, M. (2016) Quality does not sell itself. *Br. Food J.* 118 (10):2462–2474. <https://doi.org/10.1108/BFJ-03-2016-0127>.
- Lin, L.I. (1989) A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*, 45 (1):255–268. <http://www.jstor.org/stable/2532051> em 10/02/2020.

- Nascimento, C. (2018) Arquivos de ciências do esporte ciências da saúde post hoc procedures: a guide for statisticians practitioners in health science. *Arq. Ciên. Esporte*, 6 (2):45–49.
- Oliveira, E.C. da S., Guarçoni, R.C., Castro, E.V.R., Castro, M.G., Pereira, L.L. (2020) Chemical and sensory perception of robusta coffees under wet processing. *Coffee Science*, 15 (1):1–8. <https://doi.org/10.25186/v15i.1672>.
- Pereira, L.L., Cardoso, W.S., Guarçoni, R.C., Fonseca, A.F.A., Moreira, T.R., Caten, C.S. ten (2017) The consistency in the sensory analysis of coffees using Q-graders. *Eur. Food Res. Technol.* 243:1545–1554. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2863-9>.
- Pereira, L.L., Carvalho, R., Taís, G., Moreira, R., Henrique, L., Pimenta, B., Wilton, D.S., Cardoso, S., Polonini, A., Samuel, M., Carla, S. (2019a) Very beyond subjectivity: the limit of accuracy of Q-Graders. *J. Texture Stud.* 50 (2):172–184. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12390>.
- Pereira, L.L., Guarçoni, R.C., Pinheiro, P.F., Osório, V.M., Pinheiro, C.A., Moreira, T.R., ten Caten, C.S. (2020) New propositions about coffee wet processing: chemical and sensory perspectives. *Food Chem.* 320 (Apr). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125943>.
- Pereira, L.L., Guarçoni, R.C., Souza, G.S., Brioschi Junior, D., Moreira, T.R., Caten, C.S. (2018) Propositions on the optimal number of Q-Graders and R-Graders. *J. Food Qual.* 2018:1–7. <https://doi.org/10.1155/2018/3285452>.
- Pereira, L.L., Moreli, A.P., Moreira, T.R., Caten, C.S., Marcate, J.P.P., Debona, D.G., Guarçoni, R.C. (2019b) Improvement of the quality of Brazilian Conilon through wet processing: a sensorial perspective. *Agric. Sci.* 10 (3):395–411. <https://doi.org/10.4236/as.2019.103032>.
- Poltronieri, P., Rossi, F. (2016) Challenges in specialty coffee processing and quality assurance. *Challenges*, 7 (2):19. <https://doi.org/10.3390/challe7020019>.
- Seo, H.S., Lee, S.Y., Hwang, I. (2009) Development of sensory attribute pool of brewed coffee. *J. Sens. Stud.* 24 (1):111–132. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2008.00198.x>.
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B. (1965) An analysis of variance test for normality: complete samples. *Biometrika*, 52:591–611.
- Siegel, S.C.N.J.J. (2006) *Estatística não-paramétrica para ciências do comportamento*. 2. ed. Porto Alegre: Artmed.
- Trawinski, B., Telec, Z., Lasota, T. (2012) Nonparametric statistical analysis for multiple comparison of machine learning regression algorithms. *Int. J. Appl. Math. Comput. Sci.* 22 (Jan):867–881. <https://doi.org/10.2478/v10006-012-0064-z>.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Além dos resultados satisfatórios das ferramentas química, matemática e estatísticas utilizadas na tese, foi possível perceber que há diferenças químicas e sensoriais entre as variedades arábica e conilon, principalmente pelo processo de fermentação *yeast fermentation*, que mais contribuiu na formação de compostos secundários indutores de qualidade às variedades, e que a não aderência e a discordância entre provadores afetou o atributo sabor da variedade arábica e a acidez da variedade conilon. Aliado a isto, foi possível perceber também que, os atributos sensoriais corpo e finalização são os que mais contribuem para a formação da nota total da variedade arábica, enquanto o equilíbrio e a finalização são os que mais contribuem para a formação da nota total da variedade conilon, indicando que qualquer variação não controlada destes atributos sensoriais influenciará diretamente na nota total da análise sensorial e, conseqüentemente, na qualidade final da variedade. Isto explica que a subjetividade dos provadores é fator determinante de uma avaliação, reforçando a necessidade de protocolos que minimizem a probabilidade de interferências subjetivas que possam desqualificar a percepção sensorial. Diante destes resultados, é importante esclarecer para os leitores que esta tese não soluciona o problema de qualidade da variedade conilon, mas aponta para linhas de estudos que contribuirão com sua melhoria, como por exemplo utilizar apenas as notas de provadores concordantes, dentro de um intervalo para o coeficiente de Lin, para cada método de fermentação (embora neste estudo a interação entre métodos de fermentação e provadores não foi significativa). Contudo, os resultados são promissores e incentivam a

permanecer na pesquisa em busca novas técnicas de processamentos e informações que possam contribuir para os produtores que dependem destas variedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso–Salces, R.M., Serra, F., Reniero, F., Héberger, K. (2009) Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents. *J. Agric. Food Chem.* 57 (10):4224–4235.
- Bertrand, E., Vaast, P., Alpizar, E., Etienne, H., Davrieux, F., Charmetant, P. (2006) Comparison of bean biochemical composition and beverage quality of Arabica hybrids involving Sudanese–Ethiopian origins with traditional varieties at various elevations in Central America. *Tree Physiol.* 26:1239–1248.
- Bosselmann, A.S., Dons, K., Oberthur, T., Olsen, C.S., Rabild, A., Usma, H. (2009) The influence of shade trees on coffee quality in small holder coffee agroforestry systems in Southern Colombia. *Agric. Ecosyst. Environ.* 129:253–260.
- Buffo, R., Cardelli–Freire, C. (2004) Coffee flavour: an overview. *Flavour Frag. J.* 19:99–104.
- Bussab, W.O., Morettin, P.A. (2006) *Estatística básica*. 5. ed. São Paulo: Saraiva.
- Caixeta, G.Z.T. (2017) *Aspectos econômicos da cadeia do café*. Belo Horizonte: Epamig.
- Caldarelli, C.E. et al., (2019). The coffee market in Brazil: challenges and policy guidelines. *Rev. Economia*, 39 (69):1/21–21/21.
- Carvalho, F.M., Spence, C. (2018) The shape of the cup influences aroma, taste, and hedonic judgements of specialty coffee. *Food Qual. Prefer.* 68:315–321. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2018.04.003>.

- Carvalho, F.M., Spence, C. (2019) Cup colour influences consumers' expectations and experience on tasting specialty coffee. *Food Qual. Prefer.* 75:157–169. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2019.03.001>.
- Cheng, B., Furtado, A., Smyth, H.E., Henry, R.J. (2016) Influence of genotype and environment on coffee quality. *Trends Food Sci. Technol.* 57:20–30.
- Companhia Nacional de Abastecimento (2018) *Acompanhamento da safra brasileira grãos*. Brasília, DF.
- Craig, A.P., Botelho, B.G., Oliveira, L.S., Franca, A.S. (2018) Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. *Food Chem.* 245:1052–1061.
- Derrick, B., White, P. (2017) Comparing two samples from an individual Likert question. *Quant. Methods Psychol.* 13 (2):120–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.20982/tqmp.13.2.p120>.
- Di Donfrancesco, B., Gutierrez Guzman, N., Chambers, E. (2014) Comparison of results from cupping and descriptive sensory analysis of colombian brewed coffee. *J. Sens. Stud.* 29 (4):301–311. <https://doi.org/10.1111/joss.12104>.
- Dong, W., Hu, R., Chu, Z., Zhao, J., Tan, L. (2017) Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. *Food Chem.* 234:121–130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.156>.
- Esteban-Díez, I., González-Sáiz, J.M., Sáenz-González, C., Pizarro, C. (2007) Coffee varietal differentiation based on near infrared spectroscopy. *Talanta*, 71 (1):221–229.
- Evangelista, S.R., Miguel, M.G.C.P., Cordeiro, C.S., Silva, C.F., Pinheiro, A.C.M., Schwan, R.F. (2014a) Inoculation of starter cultures in a semi-dry coffee (*Coffea arabica*) fermentation process. *Food Microbiol.* 44:87–95.
- Evangelista, S.R., Silva, C.S., Miguel, M.G.P.C., Cordeiro, C.S., Pinheiro, A.C.M., Duarte, W.F., Schwan, R.F. (2014b) Improvement of coffee beverage quality by using selected yeasts strains during the fermentation in dry process. *Food Res. Int.* 61:183–195.
- Fávero, L.P., Belfiore, P. (2015) *Análise de dados: técnicas multivariadas exploratórias*. Rio de Janeiro: Elsevier.
- Fávero, L.P., Belfiore, P., Silva, L.F., Chan, B.L. (2009) *Manual de análise de dados* 2. ed. Rio de Janeiro: Campus.
- Fávero, L.P., Belfiore, P.P., Silva, F.L., Chan, B. (2009) *Análise de dados: modelagem multivariada para a tomada de decisões*. Rio de Janeiro: Elsevier.
- Ferreira, M.M.C. *Conceitos, métodos e aplicações*. Campinas: Ed. Unicamp, 2015.

- Fioresi, D.B., Pereira, L.L., Oliveira, E.C.S., Moreira, T.R., Ramos, A.C. (2021) Mid infrared spectroscopy for comparative analysis of fermented arabica and robusta coffee. *Food Control*, 121 (Mar). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107625>.
- Giacalone, D., Fosgaard, T.R., Steen, I., Münchow, M. (2016) Quality does not sell itself. *Br. Food J.* 118 (10):2462–2474. <https://doi.org/10.1108/BFJ-03-2016-0127>.
- Guyot, B., Gueule, D., Manez, J.C., Perriot, J.J., Giron, J., Villain, L. (1996) Influence de L'altitude et de L'ombrage sur la qualité des cafés Arabica. *Plant. Recherc. Dévelop.* 3 (4):272–283.
- Hamdouche, Y., Meile, J.C., Nganou, D.N., Durand, N., Teyssier, C., Montet, D. (2016) Discrimination of post-harvest coffee processing methods by microbial ecology analyses. *Food Control*, 65:112–120.
- Lee, L.W., Cheong, M.W., Curran, P., Yu, B., Liu, S.Q. (2015) Coffee fermentation and flavor: an intricate and delicate relationship. *Food Chem.* 185:182–191.
- Lee, L.W., Cheong, M.W., Curran, P., Yu, B., Liu, S.Q. (2016) Modulation of coffee aroma via the fermentation of green coffee beans with *Rhizopus oligosporus*: I. green coffee. *Food Chem.* 211:916–924.
- Lin, L.I. (1989) A concordance correlation coefficient to evaluate reproducibility. *Biometrics*, 45 (1):255–268. <http://www.jstor.org/stable/2532051> em 10/02/2020.
- Liu, P., Huang, M., Song, S., Hayat, K., Zhang, X., Xia, S., Jia, C. (2012) Sensory characteristics and antioxidant activities of maillard reaction products from soy protein hydrolysates with different molecular weight distribution. *Food Bioproc. Technol.* 5 (5):1775–1789.
- Masoud, W., Jespersen, L. (2006) Pectin degrading enzymes in yeasts involved in fermentation of *Coffea arabica* in East Africa. *Int. J. Food Microbiol.* 110:291–296.
- Miljokvic, D., Gómez, M.I. (2019). Shipping the good coffee out: the Alchian–Allen theorem and relative demand for Brazilian Arabica and Robusta coffees. *Eur. Rev. Agr. Econ.* 46 (4):1–16.
- Montavón, P., Duruz, E., Rumo, G., Pratz, G. (2003) Evolution of green coffee protein profiles with maturation and relationship to coffee cup quality. *J. Agric. Food Chem.* 51 (8):2328–2334.
- Moreira, R.F.A., Trugo, L.C., Maria, C.A.B. (2000) Componentes voláteis do café torrado: parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. *Quím. Nova*, 23 (2):195–203.

- Muharja, M., Junianti, F., Ranggina, D., Nurtono, T., Widjaja, A. (2018) An integrated green process: subcritical water, enzymatic hydrolysis, and fermentation, for biohydrogen production from coconut husk. *Bioresour. Technol.* 249:268–275.
- Nascimento, C. (2018) Arquivos de ciências do esporte ciências da saúde post hoc procedures: a guide for statisticians practitioners in health science. *Arq. Ciên. Esporte*, 6 (2):45–49.
- Nunez, L.O. (2016) Narrativas históricas: construção da memória do café no Espírito Santo. *Rev. Outras Fronteiras*, 3 (1):23–50.
- Oliveira, E.C. da S., Guarçoni, R.C., Castro, E.V.R., Castro, M.G., Pereira, L.L. (2020) Chemical and sensory perception of robusta coffees under wet processing. *Coffee Science*, 15 (1):1–8. <https://doi.org/10.25186/v15i.1672>.
- Panji, T., Priyono, Suharyanto, Zainuddin, A. (2018) “CIRAGI”: the microbial fermentation starter for developing excellent coffee flavour. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 183:1–5.
- Pereira, L.L., Cardoso, W.S., Guarçoni, R.C., Fonseca, A.F.A., Moreira, T.R., Caten, C.S. ten (2017) The consistency in the sensory analysis of coffees using Q-graders. *Eur. Food Res. Technol.* 243:1545–1554. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2863-9>.
- Pereira, L.L., Carvalho, R., Taís, G., Moreira, R., Henrique, L., Pimenta, B., Wilton, D.S., Cardoso, S., Polonini, A., Samuel, M., Carla, S. (2019a) Very beyond subjectivity: the limit of accuracy of Q-Graders. *J. Texture Stud.* 50 (2):172–184. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12390>.
- Pereira, L.L., Guarçoni, R.C., Cardoso, W.S., Taques, R.C., Moreira, T.R., Silva, S.F., Caten, C.S. (2018a). Influence of solar radiation and wet processing on the final quality of arabica coffee. *J. Food Qual.* <https://www.hindawi.com/journals/jfq/2018/6408571> em 12/03/2020.
- Pereira, L.L., Guarçoni, R.C., Souza, G.S., Brioschi Junior, D., Moreira, T.R., Caten, C.S. (2018b) Propositions on the optimal number of Q-Graders and R-Graders. *J. Food Qual.* 2018:1–7. <https://doi.org/10.1155/2018/3285452>.
- Pereira, L.L., Moreli, A.P., Moreira, T.R., Caten, C.S., Marcate, J.P.P., Debona, D.G., Guarçoni, R.C. (2019b) Improvement of the quality of Brazilian Conilon through wet processing: a sensorial perspective. *Agric. Sci.* 10 (3):395–411. <https://doi.org/10.4236/as.2019.103032>.
- Poltronieri, P., Rossi, F. (2016) Challenges in specialty coffee processing and quality assurance. *Challenges*, 7 (2):19. <https://doi.org/10.3390/challe7020019>.
- Porep, J.U., Kammerer, D.R., Carle, R. (2015) On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. *Trends Food Sci. Technol.* 46 (2):211–230.

- Ribeiro, B., Mendonça, L.M.V.L., Assis, G.A., Malta, M.R., Montanari, F.M. (2014) Evaluation of the chemical and sensory characteristics of *coffea canephora* pierre and *coffea Arabica* L. Blends. *Coffee Science*, 9 (2):178–186.
- Ribeiro, J.S. (2009) *Previsão de diferentes atributos sensoriais ligados à qualidade do café arábica brasileiro utilizando-se métodos analíticos distintos e ferramentas quimiométricas*. Tese (Doutorado em Ciências) – Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 302p.
- Ribeiro, J.S., Augusto, F., Salva, T.J.G., Thomaziello, R.A., Ferreira, M.M.C. (2009) Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by headspace solid phase microextraction–gas chromatography and partial least squares. *Anal. Chim. Acta*, 634:172–179.
- Risticjevic, S., Carasek, E., Pawliszyn, J. (2008) Headspace solid–phase microextraction–gas chromatographic–time–of–flight mass spectrometric methodology for geographical origin verification of coffee. *Anal. Chim. Acta*, 617:72–84.
- Santos, J.R., Lopo, M., Rangel, A.O.S.S., Lopes, J.A. (2015) Exploiting near infrared spectroscopy as an analytical tool for on–line monitoring of acidity during coffee roasting. *Food Control*, 60:408.415.
- Santos, J.R., Sarraguça, M.C., Rangel, A.O.S.S., Lopes, J.A. (2012) Evaluation of green coffee beans quality using near infrared spectroscopy: a quantitative approach. *Food Chem.* 135 (3):1828–1835.
- Scholz, M.B.S., Figueiredo, V.R.C., Silva, J.V.N., Kitzberger, C.S.G. (2011) Características físico–químicas de grãos verdes e torrados de cultivares de café (*coffea arabica* L.) do Iapar. *Coffee Science*, 6 (3):245–255.
- Schwan, R.F., Fleet, G.H. (2015) *Cocoa and coffee fermentation*. London: Taylor & Francis.
- Seo, H.S., Lee, S.Y., Hwang, I. (2009) Development of sensory attribute pool of brewed coffee. *J. Sens. Stud.* 24 (1):111–132. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2008.00198.x>.
- Siegel, S., Castellan, N.J.J. (1988) *Nonparametric statistics for the behavioral sciences*. 2nd ed. New York, NY: The McGraw–Hill.
- Silva, C.F., Schwan, R.F., Abreu, L.M. (2000) Microbiota de frutos maduros de café (*Coffea Arabica* L.) na fase inicial de secagem. Anais do Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 1, Brasília, DF: Embrapa Café, p.713–715.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. (1998) *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th ed. New York: Wiley.
- Skoog, D.A., Roller, F.J., Nieman, T.A. (2002) *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: Bookman.

- Tavares, K.M., Rodarte, M.P., Guerreiro, M.C. (2012) Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. *Quim. Nova*, 35 (6):1164–1168.
- Taveira, J.H.S., Borém, F.M., Figueiredo, L.P., Reis, N., Franca, A.S., Harding, S.A., Tsai, C.J. (2014) Potential markers of coffee genotypes grown in different Brazilian regions: a metabolomics approach. *Food Res. Int.* 61:75–82.
- Tfouni, S.A.V., Serrate, C.S., Carreiro, L.B., Camargo, M.C.R., Teles, C.R.A., Cipolli, K.M.V.A.B., Furlani, R.P.Z. (2012) Effect of roasting on chlorogenic acids, caffeine and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in two *Coffea* cultivars: *Coffea arabica* cv. Catuaí Amarelo IAC-62 and *Coffea canephora* cv. Apoatã IAC-2258. *Int. J. Food Sci. Technol.* 47 (2):406–415.
- Toci, A., Farah, A., Trugo, L.C. (2006) Efeito do processo de descafeinação com diclorometano sobre a composição química dos cafés arábica e robusta antes e após a torração. *Quím. Nova*, 29 (5):965–971.
- Toledo, P.R.A.B., Pezza, L., Pezza, H.R., Toci, A.T. (2016) Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 15 (4):705–719.
- Trawinski, B., Telec, Z., Lasota, T. (2012) Nonparametric statistical analysis for multiple comparison of machine learning regression algorithms. *Int. J. Appl. Math. Comput. Sci.* 22 (Jan):867–881. <https://doi.org/10.2478/v10006-012-0064-z>.
- Trugo, L.C., Macrae, R. (1984) A study of the effect of roasting on the chlorogenic acid composition of coffee using HPLC. *Food Chem.* 15 (3):219–227.
- Variyar, P.S., Ahmad, R., Bhat, R., Niyas, Z., Sharma, A. (2003) Flavoring components of raw monsooned Arabica Coffee and their changes during radiation processing. *J. Agric. Food Chem.* 51 (27):7945–7950.
- Velmourougane, K. (2013) Impact of natural fermentation on physicochemical, microbiological and cup quality characteristics of Arabica and Robusta coffee. *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B – Biol. Sci.* 83 (2):233–239.
- Wei, F., Furihata, K., Hu, F., Miyakawa, T., Tanokura, M. (2010) Complex mixture analysis of organic compounds in green coffee bean extract by two-dimensional NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.* 48 (11):857–865.